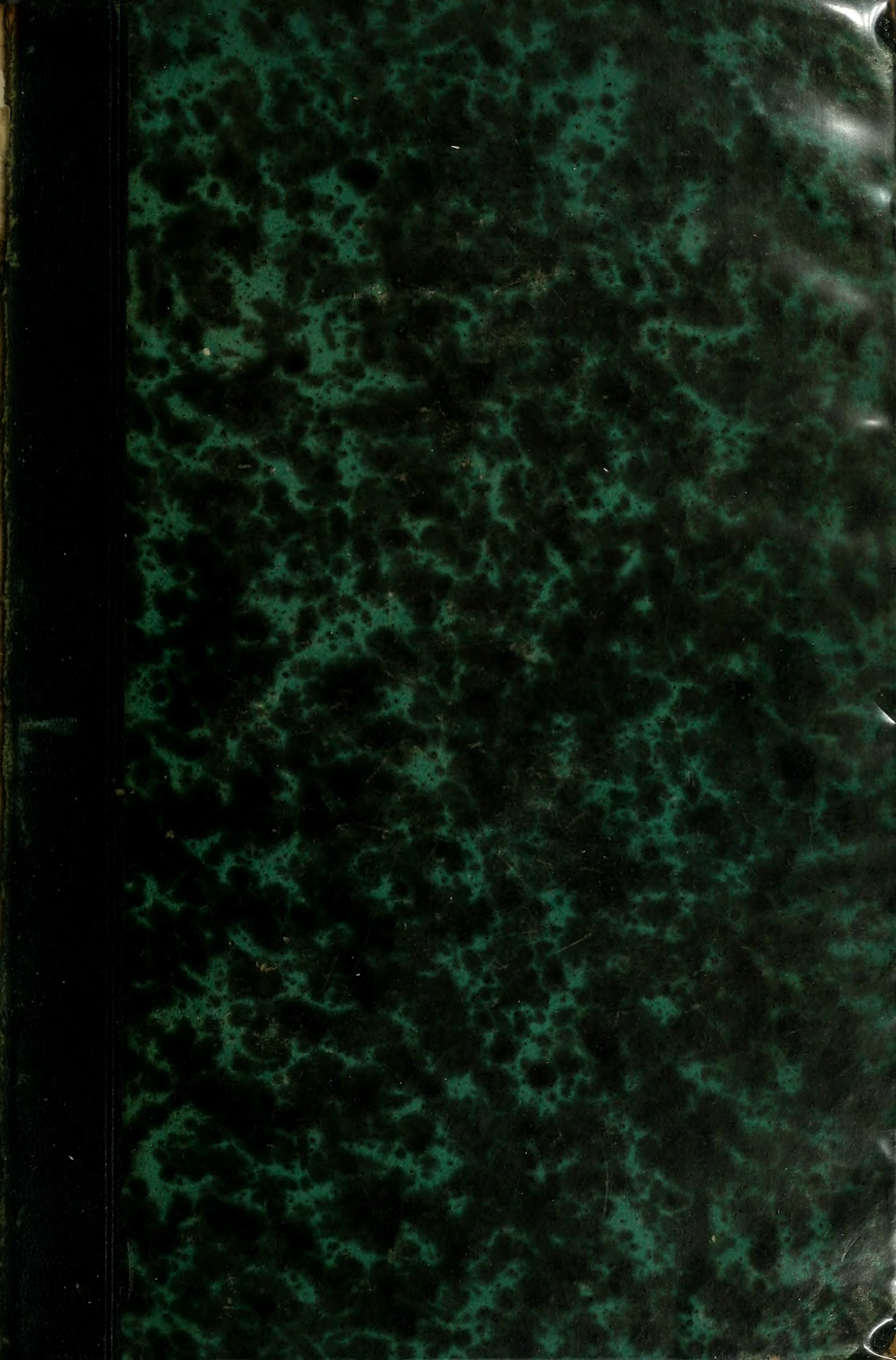
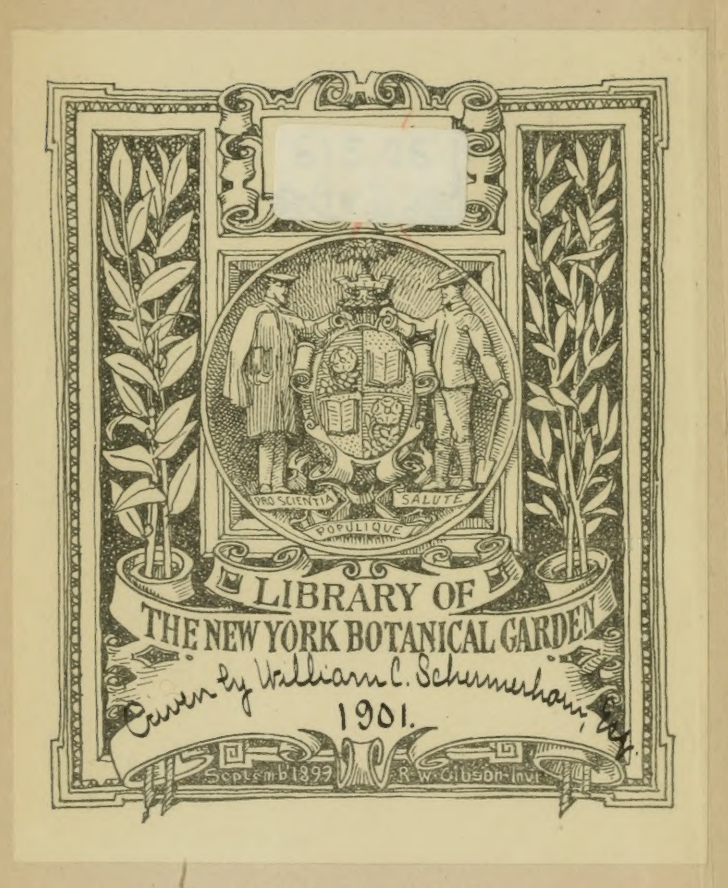
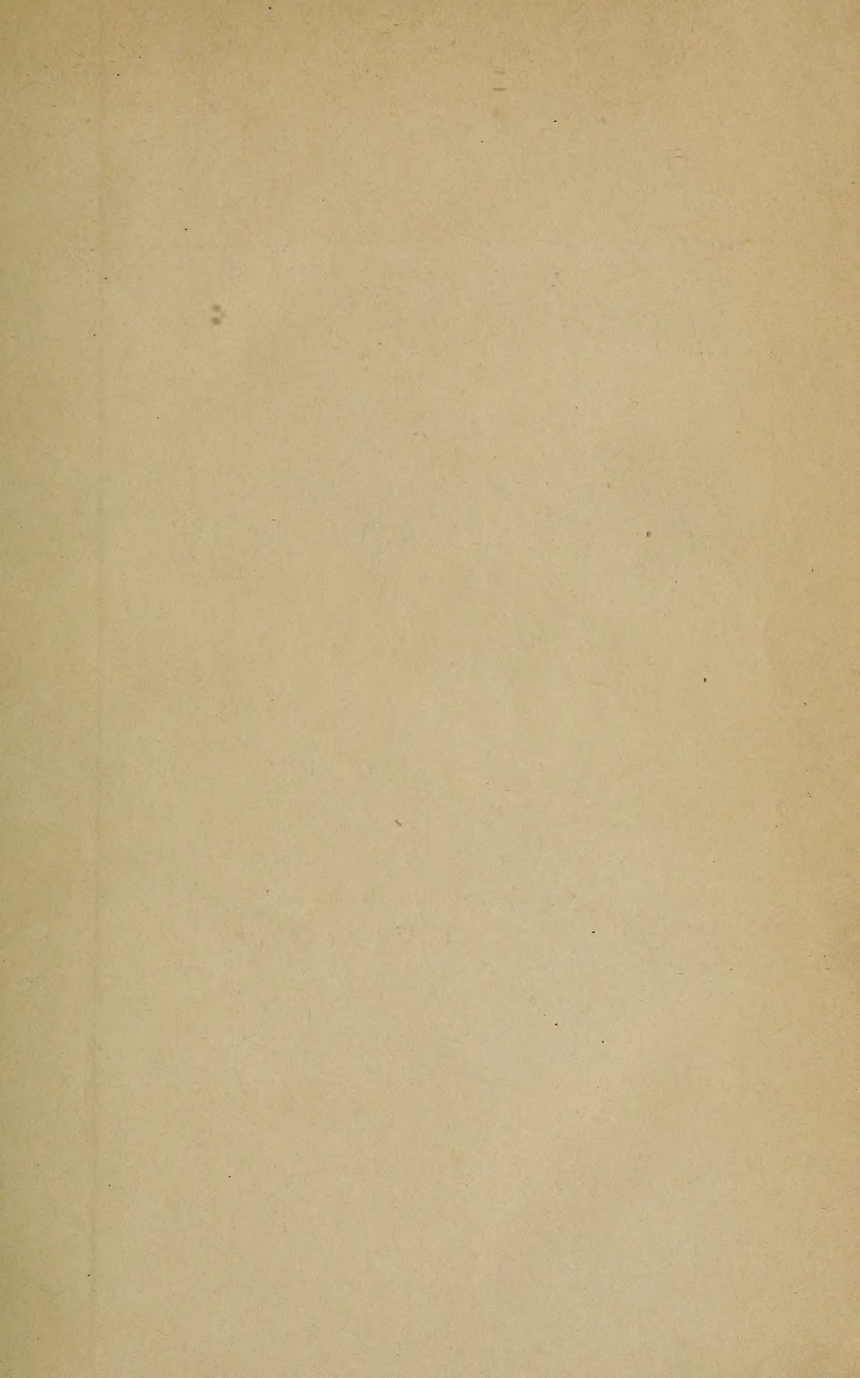
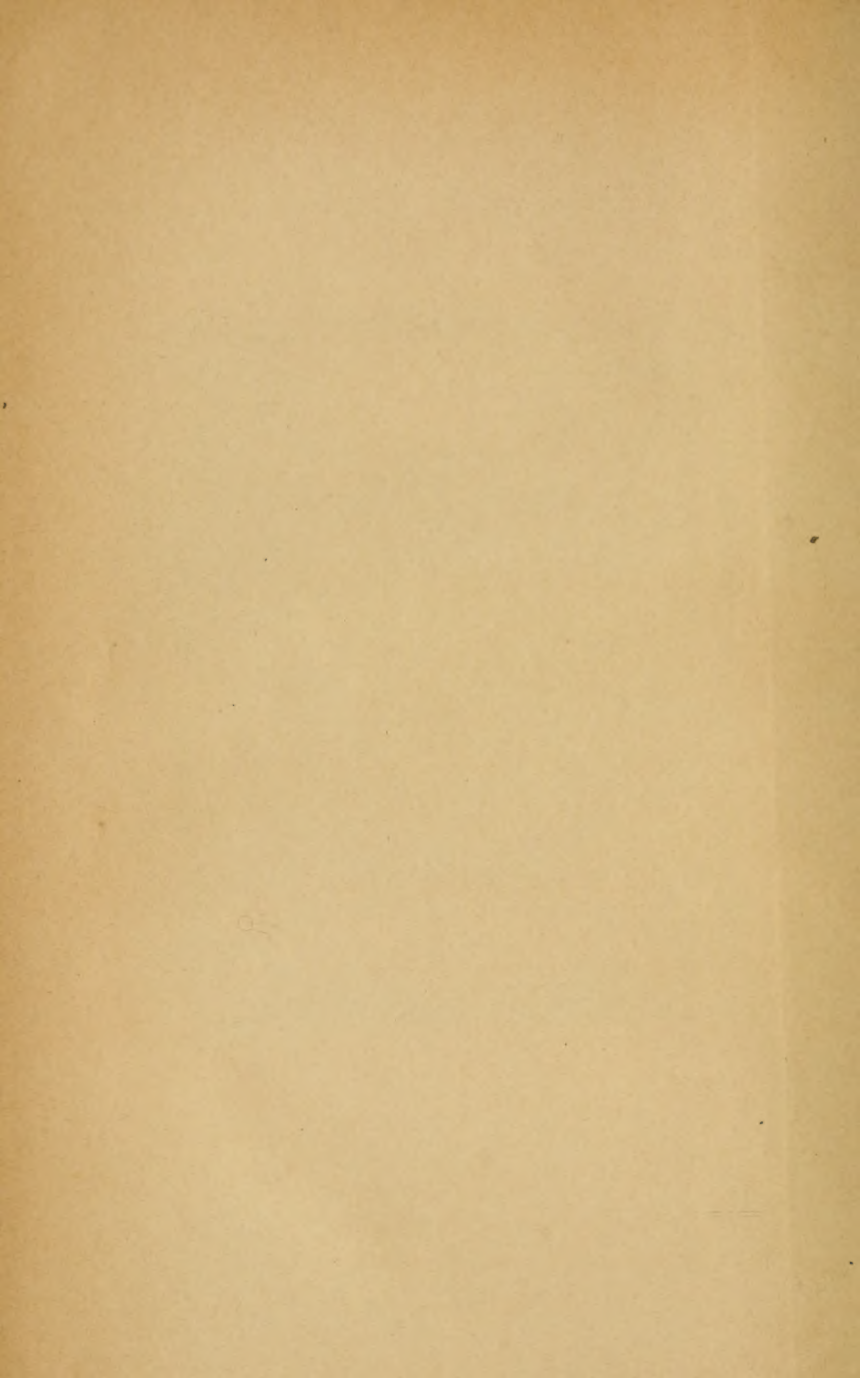
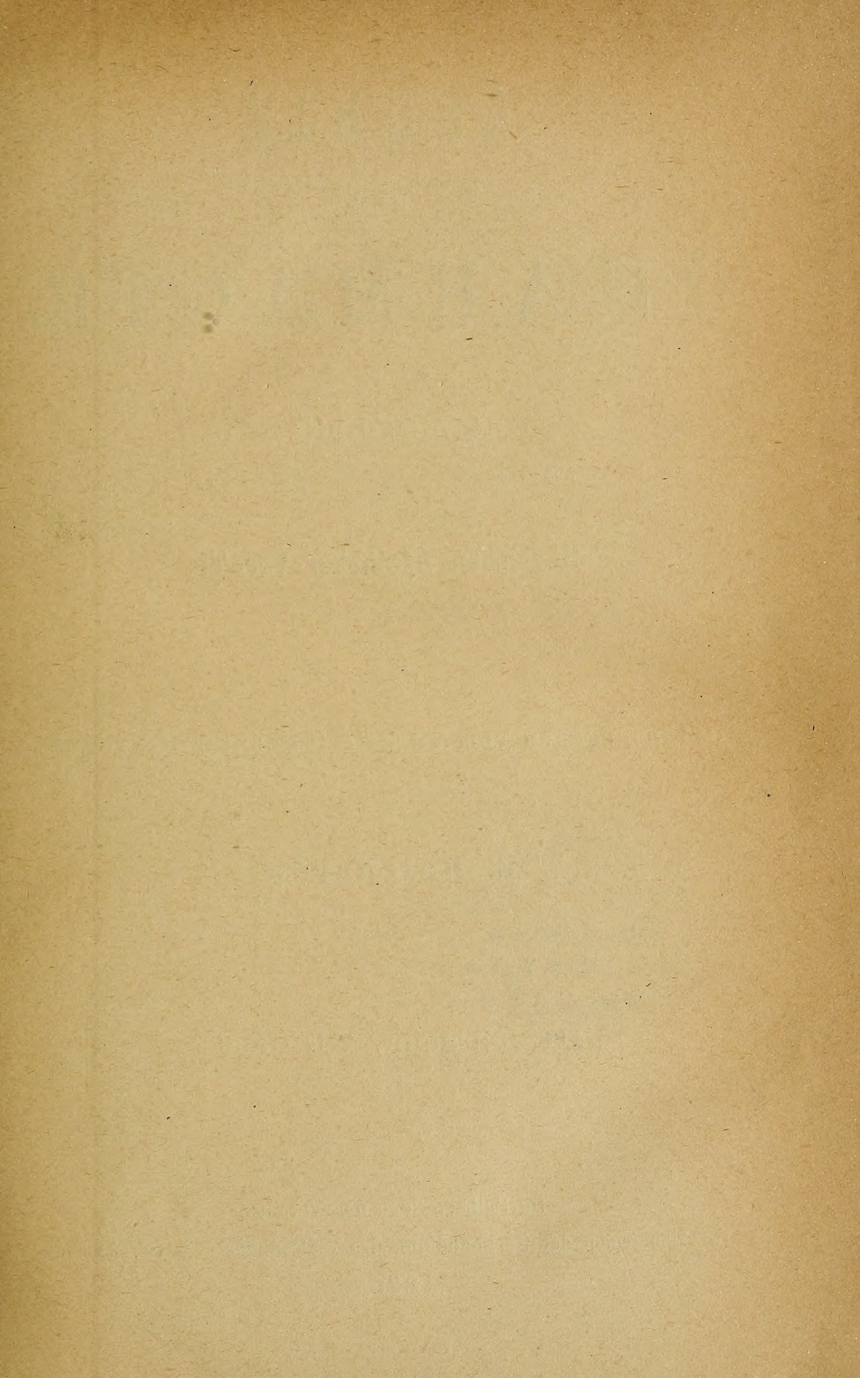



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by William C. Schermerhorn, Esq.
1901.
Septemb 1899
R W Gibson Invt







ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

E. Reichardt.

III. Jahrgang, VI. Band.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1876.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Dritte Reihe, IX. Band.

Der ganzen Folge CCIX. Band.

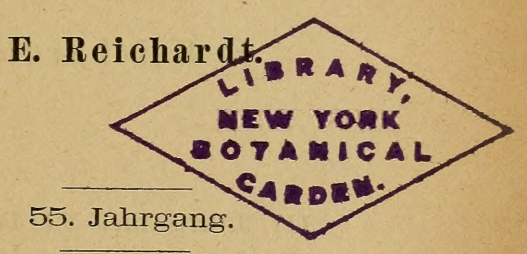
Herausgegeben

vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

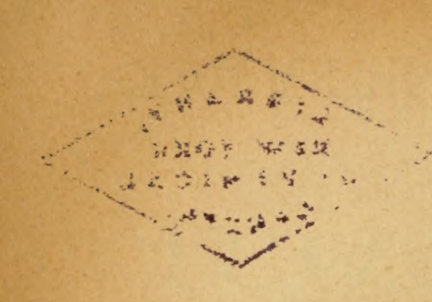


55. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1876.



ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Verunreinigungen der Flüsse, Bäche und öffentlichen Wasser, vom Standpunkte der Gesundheitspflege betrachtet.

Von E. Reichardt in Jena.

Eine erfreuliche Erscheinung in der neuen Zeit ist es sicher, dass man derartigen öffentlichen Uebelständen mehr Aufmerksamkeit zuwendet und sich keineswegs mit den hergebrachten Einrichtungen begnügt, allerdings liegt dies auch in dem überraschend schnellen Fortschritte begründet, den Wissenschaft und Kunst und mit diesen beiden das Gewerbe, die grosse und kleine Industrie, erlebt haben. Wer unsere heutigen Fabriken vergleicht mit denjenigen vor 20, 30 oder 40 Jahren wird staunen; Theile des deutschen Vaterlandes, welche früher nur der Ruhe zu pflegen schienen, sind gefüllt mit gewerbsthätigen Anstalten und Leuten und ohne Scheu treten unsere Fabriken in den Vergleich mit ausländischen, senden ihre Producte, wie jene, in alle Absatzländereien mit Bahn und Schiff, in die Nähe und weite Ferne.

Eine solche erfreuliche Umgestaltung muss nothgedrungen auch ihre Mängel und Nachtheile besitzen, denn die Kehrseiten fehlen ja nirgends, und wer nicht selbst fabricirt, Nutzen und Arbeit von diesen grossen Gewerben hat, fühlt um so mehr sich beeinträchtigt. Allein die durch die grosse Industrie bewirkten schädlichen Wirkungen sind häufig derart, dass man damit nicht mehr auskommen kann, die Industrie als den alleinigen Förderer des Wohlstandes zu bezeichnen,

Wohlstand allein hilft nichts, wenn Gesundheit mangelt oder gesundheitsnachtheilige Einflüsse auftreten. So wichtig das grosse Gewerbe ist, darf es doch nie seine Entwickelung oder Erhaltung auf Kosten der anderen Mitbewohner fristen. Aufgabe der Gesundheitspflege ist und bleibt es daher, solche Missstände aufzusuchen und beseitigen zu helfen.

Wie häufig gelangen nun die mannichfachsten Abfälle von Fabriken oder Bergwerken, Gewerben u. s. w. in die öffentlich fliessenden Gewässer und verderben diese in nicht unansehnlichem Maasse für eben so verschiedene Zwecke. Meilenweit sind fischreiche Gewässer jetzt von allen lebenden Wesen befreit; wie oft kann man bei stundenlangem Verfolg die intensiven Farben von Färbereiabfällen in dem Bache, dem kleinen Flusse verfolgen, so dass längst der entferntere Anwohner darauf verzichten musste, dieses Wasser als Reinigungs- und dadurch wesentlich die Gesundheit beförderndes Mittel zu gebrauchen.

Man soll aber das Gewerbe nicht beeinträchtigen, von Alters her war die Ausnutzung öffentlicher Wasser dem Gewerbe frei gegeben. Aber die Gewerbe von sonst sind zum Glück nicht mehr die jetzigen, ihr gewaltiger Fortschritt lässt den früheren, kleinlichen Zustand kaum noch ahnen; auch heute wird gewiss Niemand etwas gegen die Gerbereien einwenden, wenn sie allein die Felle im Wasser erweichen würden und dadurch den Fischen sogar Nahrung in den Abfällen geben, wo aber jetzt Mengen von Arsenik als Enthaarungsmittel dienen und diese dann dem der Oeffentlichkeit gebotenen Wasser zufliessen sollen, muss sich jeder Einsichtige wehren, mit allen Mitteln und Kräften; dies sind Gifte, gemeinschädliche Stoffe, deren Verkauf sogar harten Beschränkungen unterworfen ist und hier sollte ungestraft ein jedem Anwohner offen stehendes Wasser damit vermischt werden dürfen?

In W. hatte sich in der Nähe eines wasser- und fischreichen Baches, welcher bald in einen kleinen, ebenso durch Fischreichthum ausgezeichneten Fluss sich ergiesst, eine grosse Gerberei, besser Lederfabrik, angebaut und entliess

nun tagaus, tagein arsenhaltige Abfälle in den Bach, wodurch nach Angabe von Augenzeugen die Fische oft massenhaft getödtet wurden und im Sommer an den Uferrändern faulten. Derselbe Ort besass noch manche Gerberei nach altem Styl, deren Abfälle ohne jeden Nachtheil in das Flüsschen gelangten, aber hier werden Gifte abgegeben und gewiss ist es eine unerklärliche Nachsicht von Seiten der Aufsichtsbehörden, derartige Missstände auch nur eine Stunde zu dulden, während andere Leute harte Strafen erleiden müssen, wenn sie z. B. des Nachbars Hühner vergifteten, wo sie als lästige Gäste in den eigenen Garten kamen, kurz wo man sonst mit Strafen sofort eingreift, sobald nur der Name Gift eine unerlaubte Verwendung ahnen lässt. Darf der grosse Gewerbtreibende überhaupt so ein Vorrecht beanspruchen, Thiere nach Willkür zu vergiften, Wasser zu verunreinigen, was ihm gar nicht gehört? Gewiss nicht.

In E. befinden sich seit Jahren grosse Gerbereien, die in den nicht starken Bach die Abfälle entlassen. Der Bach durchläuft in der Entfernung von $^1/_2$ — 1 Stunde Mühle und Dorf und plötzlich tauchen hier wiederholt Erkrankungen von Thieren auf, die bei dem Rindvieh erst als Milzbrand galten, aber die eigenthümlichen Erscheinungen bei der Section zeigten sich nicht, endlich sollte es das jetzt so oft beargwohnte Wasser sein, bis zuletzt es mir zur Hand kam, und ich dem Gewerbsbetriebe nachging und auf Arsenik untersuchte. Derselbe fand sich reichlich genug in dem Schlamm des Baches und namentlich in dem zur Mühle gehörenden Sammelteiche. Hier war auch schon beobachtet worden, dass Enten, welche den Schlamm besonders aufgewühlt hatten, plötzlich erkrankten und unter zweifellosen Erscheinungen von Vergiftung starben. Kaum erkannt, so stimmten auch alle sonstigen Erscheinungen der Krankheit bei Kühen und Kälbern mit Arsenikvergiftung überein und es gelang, mehrere Thiere noch zu retten durch — Eisenoxydhydrat, Magnesia u. s. w., kurz durch die Gegenmittel für Arsenik.

Die Gerbereien hatten eben bei ihrer sehr anerkennenswerthen und erfreulichen Vergrösserung auch Arsenikge-

mische und immer mehr und mehr davon verbraucht und harmlos den Abfall dem öffentlichen Wasser übergeben. Wer bezahlt den Schaden?

Auf dem Rechtswege soll der Fall jetzt noch nicht einmal so leicht zu entscheiden sein, sobald die giftige Wirkung etwas entfernt gelegen sich äusserte. Die chemische Untersuchung wurde namentlich auf die schlammigen Ablagerungen in Bach und Teich ausgedehnt, da hier die bleibende Stätte der sich abscheidenden Stoffe ist, so lange, bis nicht eine stärkere Bewegung, stärkeres Wasser, sie wieder von Neuem in gefährliche Wanderung treibt.

Die eine Untersuchung ergab bei Schlamm, etwa 100 Schritt vom Einfluss der Abfälle aus der nahe gelegenen Gerberei entnommen, gegen 0,6 Procent Arsenik in der bei 100° getrockneten Masse.

In dem zweiten Falle, wo die giftige Wirkung erst in der Entfernung von $^1/_2$ — 1 Stunde von den Gerbereien bemerkt wurde, enthielt trockner Schlamm (bei 100° C. getrocknet) vom Teiche 0,014 Proc. Arsenik und desgleichen aus dem Bache noch entfernter entnommen 0,013 Proc. So erklärt es sich recht gut, warum die den Schlamm aufwühlenden Enten sich vergifteten.

Aus der Nähe von Anilinfabriken schrieb mir einmal ein früherer Schüler, jetzt Fabriksdirigent: „Ich habe hier eine ganze Reihe Brunnen untersucht und überall das Arsen im Wasser leicht nachweisen können“!!! Bei Anilinfabriken ist ja auch schon wiederholt gesetzlich eingeschritten worden, um das Uebel zu beseitigen, allein eine ganze Reihe anderer grosser oder auch kleiner Gewerbe lassen unbeachtet oder ohne alle Scheu ihre gesundheitsgefährlichen Abfälle in die öffentlichen Wasser ab; selten genug wird die Gefährlichkeit auf den Ort der Zufuhr zurückgeführt und so recht eigentlich heimlich gesündigt.

Ich erinnere ebenso an die Verunreinigungen durch Bergwerke, durch Abbau grosser Masse von Gesteinen, welche vielleicht nur thonige Massen dem öffentlichen Bache oder kleinen Flusse in grosser Menge zuführen, oft auch gefähr-

lichere Salze, wie Eisenvitriol, durch Verwitterung der Kiese entstanden. In einer schönen, romantischen Gegend, welche durch den Reichthum an Fischen, an Forellen, bekannt war, etablirte sich eine Schieferabbaugesellschaft und begann bald ihr fabrikmässiges Gewerbe. Die ablaufenden Wasser gelangten in den fischreichen klaren Gebirgsbach und seit dieser Zeit leben nur Sumpfthiere, Frösche und Molche, in der Nähe des gänzlich von Fischen entleerten Wassers, da in so trübem, schlammigem Kothe diese wichtigen und werthvollen Geschöpfe nicht ferner sich entwickeln können. Trägt der Urheber des Schadens auch diesen? Sehr selten, gewöhnlich werden genügend Griffe und Winkelzüge erfunden, um die eigentlichen Schuldigen ungestraft zu halten und ungestört das neue Gewerbe zu erhalten und zu fördern.

Alle diese Zustände sind gewiss nicht zu rechtfertigende, sobald man jedem Menschen das gleiche Recht auf Gesundheitspflege, auf Anspruch an öffentliches Wasser, an gemeinsame Nahrung aus der Gegend zugesteht. Durch eine solche neu in die Gegend gekommene Bergwerksanlage erwuchs einem benachbarten Wasserbesitzer jährlich ein mehrere Hundert Mark betragender Schaden, allein die Schadenklage wurde mit der unvermeidlich mit jedem solchen Betriebe verbundenen Lage zurückgewiesen.

Die rechtlichen Einwürfe und Bedenken zu erörtern, kann hier unmöglich Aufgabe sein, nur war es nöthig, das Missliche der ganzen Lage in verschiedenen Beispielen vorzuführen; gewiss wird jetzt fast jeder Ort, jede Gegend eine Menge solcher, zu rügender Umstände aufweisen können. Die Aufgabe unserer Betrachtung muss vielmehr darauf gerichtet sein, Mittel und Wege zu bieten, diese der Oeffentlichkeit nachtheiligen Verhältnisse zu heben, nach Kräften zu bessern.

Als Chemiker kann man der grossen Industrie nicht fern stehen und ist wie oft in der Lage, dieselbe zu fördern und somit kann gerade einen solchen Fachmann unmöglich der Vorwurf treffen, etwas gegen die Entwickelung des grossen Gewerbes vorzubereiten. Aber mit gleichem Rechte und

gleicher Entschiedenheit tritt gerade wieder an den Chemiker die Forderung heran, die Bedingungen der Gesundheitspflege zu wahren, für die nächste Umgebung des Menschen, für Nahrung und Reinigung. Die Verunreinigung der Bäche und Flüsse durch ungehörige Zuflüsse bildet hierbei unbedingt eine wichtige Frage, die sich nicht mehr beseitigen lässt und der sorgsamsten Erörterung bedarf.

Vergleichen wir die geschichtlich leicht festzustellenden Ergebnisse der Fischzucht und der Ergiebigkeit des Fischfanges in früherer Zeit mit jetzt, so ist schon von diesem Gesichtspunkte aus auf Besserung hinzustreben; Mengen von werthvollster Fleischnahrung entgehen dem allgemeinen Wohle durch dieses Zurückgehen. Mag hierbei die Zufuhr schädlicher Stoffe von Aussen auch nur einen Theil ausmachen, dennoch einen wichtigen, der zu bessern ist und gebessert werden muss. Es ist wohl richtig, dass sich die dem Wasser zugeführten Stoffe in nicht langer Zeit wieder abscheiden und eine natürliche, rasch verlaufende Reinigung und Klärung des fliessenden Wassers eintritt, aber die sich absondernden Theile gelangen in den Boden der Flüsse, in den Schlamm, der den Fischen als Winteraufenthalt dient und so sicher nicht fördernd sein kann.

Noch viel häufiger wirken aber derartige Abfälle verunreinigend auf den Boden der Städte und sonst bewohnten Landestheile ein, wo noch allgemein gerade das zur Nahrung verwendete Wasser aus den dort angelegten Pumpbrunnen entnommen wird. Wenn bei der anfänglichen Besprechung Arsen als Beispiel für die Verunreinigung öffentlichen Wassers gewählt wurde, so geschah es nur wegen der allgemein bekannten giftigen Wirkung desselben, wie oft gelangen aber abfällige Salze der mannigfachsten Art in Boden und Wasser und verändern auch hier die sonst unschädliche Mischung des natürlich Gebotenen zum Nachtheile für die Gesundheit.

Als erste Eintheilung für die dem Wasser zugeführten Verunreinigungen kann füglich die Form derselben dienen, ob gelöste Substanzen, oder schwebende feste Stoffe. Die letzte-

ren treten gewöhnlich auch bei fliessendem Wasser in Folge starken Regens ein und lagern sich baldmöglichst in Folge der eigenthümlichen Schwere ab.

I. Entfernung schwebender, ungelöster Stoffe aus damit getrübtem Wasser.

Ueberblickt man die bisherige Literatur über örtliche Verunreinigung von Wasser namentlich durch Gewerbe, so findet man äusserst häufig als Resultat, dass die in der That sehr rasch eintretende Klärung durch Ablagern schwebender, fester Stoffe für völlig genügend erachtet wurde, da meistentheils gleichzeitig durch chemische Umsetzungen, welche später mehr beleuchtet werden sollen, auch anderweitige Reinigung bewirkt wird. So wichtig dieser natürliche Reinigungsprocess ist und so werthvolle Fingerzeige in demselben für künstliche Beförderung liegen, so kann man dennoch nur in seltenen Fällen sich mit demselben begnügen, nemlich nur dann, wenn die sich irgendwo ablagernden Stoffe völlig unschädlicher Natur sind, was nur durch sachverständige Chemiker und Medicinalbeamte zu entscheiden ist. Um noch einmal ein schon gebrauchtes Beispiel zu wiederholen, sind Abfälle der gewöhnlichen Gerberei, das Einweichen der Felle, gewiss ohne allen Nachtheil, dagegen die Zufuhr von Arsenik, grossen Mengen von Kalk unbedingt nachtheilig, obgleich sie sich in nicht zu grosser Ferne vom Zufuhrorte ablagern und unlöslich am Boden abscheiden werden. Durch Arsenikgehalt ist der Schlamm am Boden des Wassers gefährlich und jede solche Zufuhr von Gift verwerflich. Allein grössere Mengen schwebender Stoffe ertheilen dem Wasser schon an und für sich nachtheilige Eigenschaften; man kann trübes Wasser nicht oder nur sehr wenig als Reinigungsmittel gebrauchen und ist dasselbe für die meisten Haushaltungszwecke geradezu verwerflich, ferner ist dasselbe dem Leben der Fische nachtheilig, Bäche mit bleibendem trübem Wasser sind fast frei von diesen für die Ernährung so wichtigen Thieren oder mindestens sind die

gerade für die Nahrung werthvolleren grösseren und kleineren Fische vertrieben.

Wird daher das Wasser von Bach und Fluss durch natürliche Ereignisse von sandigen, thonigen und organischen Theilen bei augenblicklichem grösserem Wasserzufluss oft genug getrübt, so ist es in jeder Hinsicht Pflicht, ähnliche bleibende Verunreinigungen durch menschliche Kunst fern zu halten und zu beseitigen.

Die natürliche Klärung des Wassers dient hierbei als brauchbarstes und einfachstes Mittel, welches selbst bei bedeutender Wassermenge in den bei Weitem meisten Fällen unschwer gehandhabt werden kann. Man richte zur Klärung grössere oder kleinere Wasserbecken ein, in welchen das Wasser bei dem gehemmten Fliessen sehr bald die schwebenden Stoffe absetzt. Ich selbst habe mich im Kleinen und Grossen von der günstigen Wirkung überzeugt. Bei Zuckerfabriken, welche bekanntlich eine nicht unbedeutende Wassermenge ablaufen lassen, theils mit Kalk im Uebermaass versehen, theils getrübt von Schmutz, thonigen oder erdigen Stoffen, organischen Resten u. dergl. bewirkte ein in der Nähe angelegter kleiner Teich eine derartige Reinigung des Wassers, dass ohne allen Nachtheil der Ablauf in den nahe fliessenden kleinen Fluss eintrat, oft war nicht die geringste Trübung zu bemerken und alljährlich wurde eine grosse, für die Düngung sehr werthvolle Masse Schlamm erhalten, welche sofort dem genannten Zwecke diente.

Bei grösseren Massen abfliessenden Wassers würden grössere Teiche oder 2, 3 mit einander verbundene den Zweck dieser Ablagerung der trübenden Stoffe erreichen lassen. Selbst bei kleinen Bächen genügen meist Teiche von $^1/_2$ — 1 Hectare Grösse vollständig, um das Wasser zu klären und meistentheils besitzt das Teichwasser schon den Grad der Reinheit für Teichfische, so dass auch lohnende Fischzucht damit verbunden werden kann. Welchen niedrigen Werth besitzt häufig das Land in der Nähe von Steinbrüchen, Bergwerken u. dergl. und die Einrichtung eines oder einiger Teiche würde sofort im Stande sein, die sonst weithin für

Mensch und Thier nachtheilige oder unbequeme Trübung des abfliessenden Wassers zu heben!

Hier könnte einfache, auf Kenntniss der Sachlage beruhende Anordnung der Behörden in kürzester Zeit und ohne zu grosse Last für das Gewerbe segensreiche Abhülfe schaffen.

Sind die Abfälle trüber Flüssigkeit geringer, so genügen auch kleinere Absatzräume, jedoch kam man selbst bei schon grösserem und unterbrochenem Abflusse das Ablagern sehr wesentlich dadurch erleichtern, dass man mehrere, wasserdicht gemauerte, tiefe Behälter, ganz zweckmässig auch dicht neben einander gelegt, einrichtet, mit etwas Fall von einem Ausflusse zum anderen versehen, so dass auch bei beschränktem Raume dieses Reinigungsverfahren sehr gut eingeführt werden kann.

II. Entfernung der im Wasser gelösten Stoffe.

Die Frage nach der Verunreinigung der Flüsse durch Abfallwasser aus Färbereien u. s. w. wird ebenso in England verhandelt, wie hier. Ein Fachmann hat der Society of arts *) darüber Bericht erstattet und giebt an, dass er einen Theil des von ihm zu brauchenden Flusses in ein Reservoir leite und hier sich klären lasse, hierauf wird filtrirt, täglich 10—15 Million. Liter, und auf diese Weise ist das Wasser wieder farblos geworden, obgleich oberhalb der Fabrik Schwarzdruckereien und Bleichereien ihre Abfälle an dasselbe abgeben. Das sodann in der Fabrik gebrauchte Wasser wird gesammelt und in 3 verschiedene Reservoirs geleitet. Das eine Reservoir nimmt alle Farbflüssigkeiten von Krapp herrührend auf, Alizarin u. dergl., weil diese für sich gesammelt höhere Werthe besitzen. Der 2. Behälter nimmt alle Seifenflüssigkeiten auf und ist in 2 Theile getheilt, jeder fasst 115 Cub. Meter, so viel von dieser täglich etwa erzeugt wird. Die gefärbte Seifenflüssigkeit wird mit Kalk und Chlorcalcium versetzt, wodurch alle färbenden, fettigen oder faserigen Theile niedergeschlagen werden. Ueber Nacht klärt sich das Ganze und wird des anderen Tages die Flüssigkeit abgelassen,

*) Chem. Centralbl. 1875. S. 304 u. f.

der Absatz gesammelt und mit Salzsäure die Kalkseife zersetzt, die sich abscheidenden Fettsäuren werden auf ein Tuch gebracht und dann später verkauft. In das 3. Reservoir gelangen alle anderen Flüssigkeiten, welche sich entweder selbst neutralisiren oder mit Salzsäure oder Soda neutralisirt werden. Hierdurch scheiden sich die Farbstoffe aus und das ablaufende Wasser ist in Zollhöhe und hellem Tageslicht farblos und weicher als das ursprüngliche Flusswasser. Das bei der Kalkseife durch Salzsäure gewonnene Chlorcalcium wird wieder zu neuer Scheidung verwendet, in dem Ablaufwasser verbleibt schliesslich nur ein wenig Chlornatrium, auf 5 Liter etwa 1½ Gran.

Ein Bekannter des Berichterstatters befand sich in gleicher Lage und befürchtete Reclamationen des Publicums wegen der Verunreinigung des öffentlichen Wassers. Derselbe führte ebenso das angegebene Verfahren ein und schrieb etwa nach Jahresfrist: „Es gereicht mir zum grossen Vergnügen, Ihnen mittheilen zu können, dass der von Ihnen gegebene Plan zur Verhütung der Verunreinigung des Wassers mir ganz vorzügliche Dienste leistet. Die Kosten sind kaum nennenswerth und werden durch den Verkauf der Rückstände mehr als gedeckt werden. Das gebrauchte Wasser verlässt mein Etablissement reiner als ich es erhalten habe.“ *)

Diese ausführlichere Mittheilung beweist, dass die Reinigung und Ausnutzung von derartigem Abfallwasser sehr gut möglich, dem Gewerbe keineswegs ungehörige Kosten auflegt und ebensowenig etwa grosse Landflächen in Anspruch nimmt; es darf nur sachverständig eingerichtet und ausgeführt werden.

Die Natur gebraucht in ihren grossen Reinigungsprocessen des an der Oberfläche der Erde fliessenden Wassers vorzugsweise den Kalk, welcher sich in den verschiedensten Wässern in leicht abscheidbarer Form, an Kohlensäure gebunden, vorfindet und sehr bald andere fremde Stoffe mit niederreisst, sei es durch directe chemische Fällung, sei es dadurch, dass etwa vorhandene freie Säuren durch denselben

*) Musterzeitung 24. 73.

gebunden und nun unwirksam werden. Darauf beruht mit hauptsächlich die so rasch verlaufende Klärung und Reinigung des Wassers im natürlichen Laufe. Allein sehr richtig hat schon der englische Fabrikant die Art der künstlichen Reinigung geschieden, sowohl nach der Verwerthung der einzelnen Stoffe, wie endlich auch namentlich nach der Verschiedenheit derselben in der schädlichen Wirkung.

Man könnte die Grundlage für die Reinigung der Abfallwässer auch so darlegen, dass man ganz analog der Ablagerung schwebender, unlöslicher Stoffe, die gelösten in diese abzuscheidende unlösliche Form zu überführen sucht, und dies ist unbedingt eine, gewiss nicht zu schwierige, Aufgabe für den Chemiker. Wie auch bei dem oben angeführten Beispiele ersichtlich, bleiben zuletzt die leicht löslichen und darum nicht abscheidbaren Alkalisalze, namentlich das unschädliche Chlornatrium, im abfliessenden, gereinigten Wasser in so geringen Mengen, dass eine nachtheilige Wirkung in keiner Weise erwartet werden kann. Nur bei grossen Massen solcher leicht löslicher Salze, wie sie bei Salzwerken oder ähnlich beschäftigten chemischen Fabriken vorkommen können, sind auch diese Massen den öffentlichen Wässern fern zu halten.

Die Farbstoffe werden fast durchgehend von Kalk gebunden oder bei Abscheidung eines Niederschlages unlöslich mit niedergerissen, jedoch war es nöthig, einige darauf zielende chemische Versuche vorzunehmen. Dieselben richteten sich sowohl auf die Abscheidung des Arsens, wie verschiedener Farbstoffe z. B. Indigo, Anilinfarbstoff, Fernambuc, Campecheholz u. s. w. Bei Arsen wurden sowohl arsenige Säure, wie Arsensäure gewählt.

Die Mittel zur Abscheidung dieser Substanzen mussten natürlich auch in der Reihe der billigen gesucht werden, hoher Preis würde die Anwendung im Grossen verhindert haben. Da nicht wenige der Farbstoffe oft wie mechanisch gebunden mit niedergerissen werden, so wurden auch dahin gehende Versuche unternommen. Die hierbei nahe liegende Verwendung der Kohlen, Pflanzen- oder Thierkohle, wurde

wiederum des Preises wegen nicht mit in den Bereich gezogen, auch ist das Verhalten dieser und namentlich der Thierkohle schon völlig bekannt.

Thon. Die Aufnahme von Farbstoffen durch denselben ist bekannt, und wurde zu diesen Versuchen reiner, feinster Thon, d. h. frei von in Salzsäure löslichen Substanzen verwendet. Arsenik, wie Farbstoffe wurden nur wenig gebunden und im Allgemeinen war auch die Ablagerung eine zu langsame, so dass dieses Mittel als ungeeignet für diesen Zweck bezeichnet werden muss.

Thonerde. Hierzu diente Thonerdehydrat, wie es jetzt unschwer durch den Grosshandel aus der Kryolith-Soda-Fabrication erhalten werden könnte. Das Verhalten war ähnlich dem Thon hinsichtlich der Farbstoffe; Arsen wurde in beiderlei Formen nur unvollständig gebunden; die Ablagerung verlief ziemlich rasch, in der Flüssigkeit war jedoch noch Arsen reichlich nachzuweisen, auch nach tagelangem Stehen und oft wiederholter Mischung von Flüssigkeit und fester Substanz; demnach nicht empfehlenswerth.

Eisenoxyd. Es wurde hierzu selbstverständlich das Hydrat verwendet und könnte bei Empfehlung desselben leicht der etwas hohe Preis entgegen stehen.

Sowohl Arsensäure, wie arsenige Säure wurden rasch so gebunden, dass im Filtrat kein Arsen mehr nachweisbar war (durch H^2S), jedoch lagerte sich das Eisenoxydhydrat nur langsam und unvollständig ab und blieb die Flüssigkeit selbst nach 24 Stunden noch getrübt.

Indigolösung wurde nicht verändert, ebenso wenig Fuchsin; Fernambuc und Campechefarbstoff wurden ziemlich schnell gefällt, jedoch lagerte sich auch hier der Niederschlag nicht so rasch ab.

Kreide. Hierbei wurde die käufliche sog. Schlämmkreide verwendet, namentlich auch um die etwaige Wirkung von fein zertheiltem kohlensaurem Kalk kennen zu lernen, jedoch waren die Ergebnisse ebenso ungenügend, wie bei Thon, mit welchem im Allgemeinen das Verhalten übereinstimmte.

Hiermit wurde die Reihe der festen, unlöslichen Substanzen geschlossen, nur das Eisenoxydhydrat hatte brauchbare, jedoch längst bekannte Resultate ergeben, aber auch nur für Arsen. Zunächst gelangten nunmehr entsprechende Salze zur Prüfung und zwar

Alaunlösung. Arsenige, wie Arsensäure wurden sofort und rasch sich absetzend gefällt, jedoch ergab das Filtrat noch starke Reaction auf Arsen; dasselbe war, jedenfalls wegen der frei werdenden Schwefelsäure, nur unvollständig ausgeschieden worden. Dass Alaun Farbstoffe fällt und mit niederreisst, ist bekannt, jedoch auch nur vollständig, wenn durch Entfernung freier Säure die Thonerde frisch als Hydrat gefällt wird; endlich ist Alaun auch nicht zu den billigen Materialien zu zählen.

Eisenchlorid. Obgleich zu theuer, wurde dasselbe dennoch als Beispiel eines Eisenoxydsalzes in Rechnung gezogen. Arsen in beiderlei Formen wurde nur gefällt, wenn Eisenchlorid in geringer, noch unzureichender Menge verwendet wurde, eine grössere Menge des Fällungsmittels löste die Niederschläge wieder völlig auf, die Anwendung dieser Salze würde demnach nur mit gleichzeitigem Zusatz eines neutralisirenden, auch an und für sich schon Eisenoxyd fällenden Mittels geschehen können.

Eisenvitriol. Das Verhalten dieses weit billigeren und leicht zu beschaffenden Eisensalzes war eigentlich ziemlich gleich dem Eisenchlorid. Für sich gab die Lösung des Eisenvitrioles in Wasser sofortige Fällung mit arseniger Säure, wie Arsensäure, die völlige Abscheidung trat jedoch erst, aber dann sofort ein, bei Zusatz von etwas Alkali, Zusatz von Ammoniak oder etwas Kalk. Durch letzteren Zusatz, auch nur in sehr geringer Menge, wurden auch die Farbstoffe und zwar in kürzester Zeit mit niedergerissen.

Diese Metallsalze geben demnach wohl geeignete Abscheidungen, jedoch namentlich erst bei Zusatz von Alkali, also Fällung der in Wasser unlöslichen Oxyde und führt dies Verhalten zu der Prüfung der alkalischen Erden, der Hydrate wie der verwendbaren Salze.

Gyps. Derselbe empfiehlt sich gleichfalls durch billigen Preis, wie leichte Beschaffung, ebenso sind aber auch die weiteren Kalk- und Magnesiasalze, wie

Bittersalz, Chlorcalcium und Chlormagnium als Abfall bei chemischer Fabrication, namentlich aus Stassfurt, billigst zu beziehen.

Die Reactionen dieser Salze sind zu bekannt, als dass sie weiterer Besprechung bedürfen, weder arsenige noch Arsensäure werden direct gefällt, wohl aber die Salze dieser Säuren oder diese selbst nach Zusatz von Alkali, ebenso wenig kann eine Abscheidung von Farbstoff erwartet werden; jedoch haben diese Salze von Kalk und Talkerde immerhin Bedeutung wegen der Umsetzung mit anderen Salzen, wodurch leicht die betreffenden Kalk- oder Magnesiaverbindungen erhalten und abgeschieden werden können.

Wurde bei Arsen in der Form einer der beiden Säuren desselben Chlorcalcium oder Chlormagnium und nur soviel Kalk noch zugefügt, dass ein wenig alkalische Reaction blieb, so fiel dasselbe sofort vollständig aus, so dass wenigstens im Filtrate kein Arsen mehr durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte, eben so setzte sich der Niederschlag in kürzester Zeit ab.

Das gleiche Verhalten zeigten die Farbstoffe. Sobald etwas Kalk zu den Chloriden noch zugefügt war, fielen dieselben entweder sogleich mit nieder oder sicher nach einigen Stunden.

Kalk und Magnesia. Schon die eben erwähnten Reactionen zeigen auf die so günstige Wirkung von Kalk und Magnesia hin und in der That bestätigten dies die weiteren Versuche vollständig.

Zunächst wurde das Verhalten des Kalkes gegenüber arseniger Säure und der Arsensäure geprüft. Die betreffenden Lösungen der Säuren wurden mit Kalkhydrat bis zur deutlich hervortretenden alkalischen Reaction versetzt. Sehr rasch setzte sich der Niederschlag mit dem Ueberschuss von Kalk ab und das Filtrat gab bei keiner von beiden Säuren noch die mehrerwähnte Reaction auf Arsen.

Eine ganz gleiche, eben so rasche oder fast noch schnellere Fällung der Arsensäure bewirkte Magnesia. Nach einigem Umschütteln der Flüssigkeit mit überschüssiger gebrannter Magnesia war sämmtliche arsenige oder Arsensäure gefällt.

Bei der Prüfung des Verhaltens der Farbstoffe zeigte sich auf Zusatz von Kalk sofort eine Farbstoff enthaltende Fällung, sodann trat die alkalische Reaction auf den etwa dafür empfindlichen Farbstoff hervor. Namentlich bei den Pflanzenfarben, aber auch bei Indigo blieb im Anfang die überstehende Flüssigkeit noch gefärbt, allein bei längerem Stehen, etwa nach 24 Stunden oder wenig mehr, lagerte sich der Farbstoff mit Kalk verbunden völlig ab und die überstehende Flüssigkeit enthielt nur etwas Kalk gelöst, war aber farblos. Oefteres Rühren oder Schütteln der mit Kalk versetzten Farbstofflösung beförderte die Abscheidung wesentlich und ergab das End-Resultat in weit kürzerer Zeit. Somit bestätigen diese Versuche wiederum die zur Reinigung des Wassers äusserst brauchbare Verwendung des Kalkes, wie sie schon früher so oft empfohlen wurde. Auch die Natur bedient sich vorzugsweise der Verbindungen von Kalk und Magnesia, um die grossen Reinigungsprocesse der Gewässer zu vollziehen. Der leicht abscheidbare, nur mit Kohlensäure gebundene und durch dieselbe Säure gelöste Kalk bindet jede andere Säure, welche eine unlöslichere Verbindung mit ihm eingeht, schlägt sich auch so bei weiterem Laufe des Wassers unter Verlust der freien Kohlensäure nieder und nimmt hierbei organische Substanz, Farbstoffe und dergleichen mit in unlöslichem Zustande zu Boden.

Der Kalk ist leichter löslich als die Magnesia, beide auch sonst so nahestehende alkalische Erden wirken in dieser Beziehung höchst ähnlich. Der Kalk löst sich in circa 700—1000 Theilen Wasser, so dass man bei der Verwendung von 1—1,5 g. gebrannten Kalkes auf 1 Liter Wasser schon eine gesättigte Lösung erhält. Sehr leicht und rasch zieht der Kalk und namentlich in Lösung Kohlensäure aus der Luft an und scheidet sich dann als kohlensaurer Kalk

ab. Dieses Verhalten ist in sofern für die verfolgten Zwecke von Wichtigkeit, als der etwa gelöst bleibende freie Kalk sehr bald gebunden an Kohlensäure abgeschieden oder in unschädliche Form überführt wird. Die reine Magnesia löst sich erst in mehr als 50000 Th. Wasser auf, kann aber hier überhaupt nicht mit dem Kalk in Vergleich kommen wegen des äusserst billigen Preises des letzteren; nach den erhaltenen Resultaten scheint aber die Magnesia Arsen und Farbstoffe ebenso rasch und fast noch leichter abzuscheiden, als Kalk.

Die Kalk- und Magnesiasalze haben dagegen Bedeutung für die Umsetzung in dem Wasser etwa vorhandener Salze z. B. bei Seife, wo freier Kalk zwar auch die Fett- oder Harzsäuren niederschlagen würde, dafür würde aber das weit stärkere Alkali, Natron oder Kali, frei werden und endlich selbst diese Reaction hemmen, jedenfalls in vieler Beziehung nachtheilig wirken, da stark alkalische Lösungen entstehen, die keineswegs, wie bei Kalk, durch die Schwerlöslichkeit beschränkt werden. Aus den desshalb voran besprochenen Versuchen geht an und für sich schon hervor, dass bei Arsen, wie den Farbstoffen Kalk- oder Magnesiasalze nicht scheiden, wohl aber nach Zusatz von Kalkhydrat, so dass, wenn Salze überhaupt nöthig, eine Mischung von Kalk- oder Magnesiasalzen mit Kalk angewendet werden müsste.

Schon aus dem zuletzt Vorgeführten ergiebt es sich, dass in dieser Hinsicht lösliche Magnesiasalze den gleichen Kalksalzen völlig entsprechend wirken.

Sollte es angezeigt sein, Eisensalze gleichfalls zu verwenden, so würde der billigste Eisenvitriol zu empfehlen sein, jedoch ebenso mit späterem Zusatz von Kalk, um so das Eisen selbst mit wieder auszuscheiden.

Alle diese Feststellungen sind keineswegs neu, sondern werden hier nur für den besondern Zweck ausgebeutet.

Die Chinesen reinigten schon seit langer Zeit das Wasser durch Zusatz von Alaun, die sich abscheidende Thonerde reisst die meisten Farbstoffe mit nieder, auch Arsen, letzteres jedoch nur, wie die früheren Versuche ergaben, vollständig, wenn keine freie Säure vorhanden ist. Alaun würde

gewiss in sehr vieler Beziehung empfehlenswerth erscheinen, aber da dasselbe Ziel durch den weit billigeren Kalk erreicht wird, ist dieser vorzuziehen.

Die sog. Süvern'sche Masse zur Reinigung und Desinfection von Abfallwasser besteht aus einer Mischung von Kalk und Chlormagnium, demnach völlig entsprechend den obigen Erfahrungen, und enthält ausserdem noch etwas theerige Stoffe, rohe Carbolsäure, um der Fäulniss entgegen zu treten.

Unbedingt geht aber aus Allem hervor, dass durch höchst einfache und billige Mittel eine Reinigung der Abfallwässer erreicht werden kann, welcher bis jetzt unser Grossgewerbe noch aus dem Wege geht, denn bekannt sind die Grundlagen schon längst.

Das früher aus England herbeigezogene Beispiel ergab, dass man mit Vortheil derartige Reinigung von Abfallwasser auch im grössten Maassstabe ausführen kann, allein in den meisten Fällen stellt sich die Sachlage noch weit einfacher, wenn man das an und für sich noch rein abfallende Wasser von der gewöhnlich weit geringeren Menge des verunreinigten scheidet, während man jetzt den gesammten Ablauf dem nächstgelegenen öffentlichen Wasser abgiebt. Z. B. kann das vom Dampfbetriebe abfallende Wasser sofort ablaufen, während man das verunreinigte für sich scheidet.

Wie schon genügend hervorgehoben, handelt es sich aber auch nicht allein um Reinigung des Abfallwassers, sondern namentlich um fernere Verwerthung des Abgeschiedenen, was in sehr vielen Fällen sogar die aufgewendeten Kosten decken und reichlich decken wird; jedoch bedingt dies bei zusammengesetzteren Gewerben eine Trennung der einzelnen Scheidungen.

Ausführung der Scheidung.

In erster Linie gehen die in neuerer Zeit empfohlenen Mittel und auch hier dieses Verfahren darauf hinaus, Kalk bis zum bleibenden Vorwalten dem Abfallwasser zuzufügen,

Hierzu dient der gelöschte Kalk und genügt in der Regel sehr wenig, so dass in den meisten Fällen weit zuviel zugefügt wird.

Das Abfallwasser wird in ein, in der Grösse der Menge desselben entsprechendes, wasserdichtes Basin geleitet, welches entweder schon mit etwas Kalk versehen ist oder nach der Füllung denselben erhält. Ein meistentheils nothwendiges zweites Basin nimmt alsdann das weitere Abfallwasser auf, wenn das erste gefüllt ist und gereinigt wird. Die Klärung erfolgt fast immer in wenigen Stunden, in seltenen Fällen sind 1 — 2 Tage nothwendig. Mehrfaches Umrühren begünstigt die Scheidung. Das geklärte, nunmehr Kalk im Uebermaass haltende Wasser leitet man entweder in einen passend angelegten kleinen Teich, sehr oft genügt jedoch auch nur etwas längerer Lauf, um den Kalk abzulagern und dann ist die Reinigung vollzogen. Bei grossen Flüssen ist es sogar oft völlig unschädlich, das Kalk haltende Wasser direct zulaufen zu lassen, da sofort bei Berührung mit dem Kohlensäure haltenden Flusswasser der Kalk abgeschieden wird.

Die Nachweisung des Uebermaasses von Kalk geschieht meist einfach durch die alkalische Reaction, durch Bläuung des gerötheten Lackmuspapieres; ich habe mich davon genügend überzeugt, dass einfache Fabriksarbeiter diese Manipulation sehr bald ganz sachgemäss ausführen.

Scheidung des Seifenwassers.

Bei dem hohen Werthe der Fettstoffe empfiehlt es sich unter allen Umständen, diese Zersetzung für sich vorzunehmen. Landolt und Stahlschmidt führen die Umsetzung der Seifenwässer nur mit Kalk (Kalkmilch) aus, das oben besprochene englische Verfahren nimmt Chlorcalcium und Kalk und letztere Mischung ist die geeignetere, weil bei einfachem Zusatze von Kalk das Alkali der Seife, Natron oder Kali, frei wird, während bei dem Zusatze von Chlorcalcium auch dieses in die unschädliche Form der Chloride verwandelt wird. An Stelle des Chlorcalciums kann auch Chlormagnium treten,*)

*) Leicht aus den Stassfurter chem. Fabriken als Abfall zu beziehen.

nur ist es nöthig, stets noch Kalk bis zum schwachen Vorwalten zuzufügen. Die Scheidung ist fast augenblicklich beendet.

Die für die Ansammlung des Seifenwassers dienende Grube ist in 2 Theile getheilt, damit der eine schon geschiedene Theil sich klären kann, während der andere die unterdessen abfallenden Seifenwässer aufnimmt; bei kleinem Betriebe können dazu grosse Fässer dienen. Sobald dieses eine Gefäss fast erfüllt ist, fügt man die Lösung von rohem Chlorcalcium oder Chlormagnium in Wasser zu und gleichzeitig etwas Kalkmilch, rührt um, wobei sich die erzeugte Kalkseife sofort stückig abscheidet, so dass man sehr leicht das Ende der Fällung beobachten kann.

Die sich bildende Kalkseife ballt sich zusammen, nimmt etwa vorhandene Farbstoffe mit auf und lagert sich bald zu Boden, so dass die klare Flüssigkeit dann in die den Ablauf aufnehmende Grube oder sonst abgelassen werden kann. Den dicken Seifenniederschlag sammelt man in einem anderen Fasse, um ihn dort zu zersetzen oder lässt denselben einfach austrocknen, um ihn sodann mit als Heizmaterial, Zusatz zu den Kohlen, zu verwenden, oder bei vorhandener Gasanstalt zur Bereitung des Gases zu verbrauchen.

Versetzt man jedoch den Seifenniederschlag mit etwas warmen Wasser und dann mit Salzsäure, bis zum schwachen Vorwalten der letzteren, d. h. also bis zur bleibenden, sauren Reaction, so entsteht wieder in Wasser lösliches Chlorcalcium, welches wiederum, im Gemische mit Kalk, zur Seifenscheidung verwendet wird, und die Fettsäuren scheiden sich auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeiten aus. Nach völligem Erkalten sammelt man die Fettsäuren auf einem Tuche, indem man sie vom Wasser abhebt und letzteres endlich noch durch das Tuch giesst. Die so geschiedenen Fettsäuren sind wieder neues Material zur Darstellung von Seife und besitzen denselben oder noch etwas höheren Werth, als Fett.

Arsenhaltende Flüssigkeiten.

Dieselben müssen des Giftes wegen unbedingt für sich aufgefangen und vom Arsen befreit werden; sie treten sowohl bei der Färberei, wie bei der Gerberei auf, oft auch in Farbenfabriken und bedürfen stets der sorgfältigsten Aufsicht, auch der polizeilichen. Die Scheidung gelingt leicht durch Kalk, wie die früheren Versuche bewiesen haben, jedoch gelingt sie in noch kürzerer Zeit, wenn man gleichzeitig etwas Eisensalz zufügt.

Die betreffenden arsenhaltenden Flüssigkeiten werden, sobald das Ansammlungsgefäss fast gefüllt ist, mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann noch etwas Eisenvitriol, welcher vorher in Wasser gelöst wurde, zugefügt, jedoch muss die Flüssigkeit noch vorwaltend Kalk enthalten, im anderen Falle wird letzterer noch weiter zugegeben, bis keine Abscheidung mehr stattfindet. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Masse völlig geklärt und kann die Flüssigkeit vorsichtig abgelassen und entfernt werden, so dass vom Bodensatz nichts mit wegschwemmt. Dieser Bodensatz wird dann bei geeigneter Ansammlung gleichfalls entfernt und an einem von der Gesundheitsbehörde (Medicinalpolizei, Physicatsarzt und Apotheker) genehmigten Orte eingegraben, um so die Gemeinschädlichkeit zu beseitigen.

Häufig werden arsenhaltige Abfälle erhalten, welche schon Kalk im Ueberschuss mit sich führen; es genügt dann einfach eine längere Ruhe im Sammelgefässe, um die nur schwebenden Theile der Kalkverbindung abzulagern, ein Zusatz von nur wenig Eisenvitriol beschleunigt auch hier die Scheidung.

Bei dem im Ganzen geringeren Werthe des Arseniks würde für jetzt eine Ausnutzung des arsenhaltigen Schlammes nicht lohnen, ob dies bei weiterem Fortschreiten der chemischen Technik nicht auch noch möglich wird, muss die Zeit entscheiden.

Giftige Abfälle im Allgemeinen.

Häufig gelangen chromsaure Salze, Kupfersalze, Bleisalze oder Metallsalze überhaupt, wenn auch gewöhnlich nur

in geringerer Menge in die Abfallflüssigkeiten. Dieselben werden hier nur gemeinsam unter obiger Aufschrift zusammengefasst, um hervorzuheben, dass diese Stoffe durchaus keine andere Scheidung beanspruchen. Sollen diese Abfallstoffe nicht für sich gesammelt werden, so können dieselben gemeinsam mit Arsen der gleichen Behandlung mit Kalk, eventuell etwas Eisenvitriol unterzogen werden; die Metalloxyde werden unlöslich niedergeschlagen und die meisten der hier in Betracht kommenden Säuren bilden bei Ueberschuss von Kalk leicht abscheidbare Verbindungen. In besonderen Fällen hat jedoch der mit der Technik vertraute Chemiker den entscheidenden Rath zu ertheilen.

Pflanzen-Farbstoffe.

Auch hier bewirkt ein Uebermaass von Kalk, welcher in der Form von Kalkmilch zugesetzt wird bald Abscheidung, entweder fällt der gesammte Farbstoff sofort mit nieder oder erst nach etwas Umrühren oder nach einigem Stehen an der Luft, indem der sich noch abscheidende kohlensaure Kalk dann die Farbstoffe mit niederreisst. In der Regel genügen 12—24 Stunden zur völligen Entfärbung, so dass man das überstehende fast farblose, nur noch wenig Kalk haltende Wasser ablassen kann. Bei grossem Betriebe würden wiederum Wechselgruben zu empfehlen sein.

Sollte jedoch der Fall vorkommen, dass dies die Farbstoffe enthaltende Abfallwasser schon für sich alkalisch ist, so genügt sehr häufig ein Zusatz von roher Salzsäure bis zum Vorwalten, um den Farbstoff zu scheiden und wenn nöthig noch dann folgender Zusatz von Kalk; auch der Zusatz von etwas Eisenvitriollösung befördert oft die Abscheidung. Immerhin ist fest zu halten, dass schliesslich wieder der Kalk schwach vorwalte.

Bei werthvollen Farbstoffen lohnt es sich reichlich, sie für sich zu scheiden und den Absatz wieder zur chemischen Scheidung zu bieten, wie in dem vorangehenden Berichte aus England auch erwähnt wurde. Schliesslich sei nochmals hervorgehoben, dass man auch bei dem Zusatze von Kalk

vorsichtig sein sollte, gewöhnlich genügen schon äusserst geringe Mengen zur Scheidung und das Mehr ist in jeder Beziehung wenigstens unnöthig.

Die sämmtlichen Scheidungen solcher Abfallflüssigkeiten gehen demnach darauf hinaus, die in der Natur namentlich mit den kohlensauren Salzen vorgenommene Klärung und Reinigung des Wassers, durch das noch rascher wirkende Kunstproduct des gelöschten Kalkes zu bewerkstelligen, wobei denn schliesslich stets eine überschüssigen Kalk enthaltende, sonst aber verhältnissmässig sehr reine Wassermasse erhalten wird.

Erwähnt wurde schon früher, dass bei grossen Mengen des nur Kalk im Uebermaass enthaltenden Wassers ein Sammelbecken, kleiner Teich, zuerst es aufnehmen sollte, um hier die sehr bald eintretende Ablagerung von kohlensauren Kalk zu bewirken, dass aber auch schon ein etwas weiterer Lauf bis zum öffentlichen, fliessenden Wasser die Abscheidung bewirkt. Jedenfalls ist zu verlangen, dass das ablaufende Wasser klar, ohne trübende Theile sei, da es ja gerade darauf ankommt, diese unlöslich abgeschiedenen Theile abzulagern und so sofort zu beseitigen.

Salzführendes Abfallwasser.

Es sind hier namentlich Abfälle der Salinen u. dergl. zu verstehen. Sind es nicht besonders auffallende Mengen von Salzen, namentlich von Kochsalz in Lösung, und das in der Nähe befindliche fliessende Wasser nicht zu klein, so ist gegen den directen Zufluss wenig einzuwenden, da hierdurch die Mischung wenig geändert wird und keinerlei Nachtheil für den gewerblichen Gebrauch entsteht. Grosse Massen sind natürlich aber auch zu verwerfen, und namentlich Abfälle von Chlormagnium, Chlorcalcium, d. h. sogenannte Mutterlaugensalze. Letztere machen das Wasser hart und unbrauchbar für die meisten Gewerbe und wirken namentlich auch nachtheilig den Süsswasserfischen. Solche Abfälle zu scheiden oder zu verwerthen, würde Aufgabe der chemischen Fabriken

sein, geben diese sie jedoch selbst ab, d. h. als für sie nicht nutzbar, so muss unbedingt verlangt werden, dass sie in Sickerteiche gelangen, d. h. in, der Menge des Abfalls entsprechend grosse Sammelbasins mit durchlassendem Boden, so dass die Salze zwar hier in den Boden gelangen, die Nachtheile aber dadurch eben örtlich beschränkt und der Schaden ebenso örtlich bemessen und gedeckt werden kann. Wenn man hierbei abermals dasjenige Abfallwasser scheidet, was nicht salzführend ist, wird sich die Masse des in den Sammelteichen einzuführenden wesentlich verringern, und je grösser die Industrie, desto grösser werden auch die Forderungen für solche Verbesserungen sein müssen.

Es ist nicht meine Aufgabe, diesen Gegenstand erschöpfend zu behandeln, dazu ist die ganze Angelegenheit noch zu wenig erörtert und bekannt, vielmehr sollte zunächst der Beweis geliefert werden, dass die chemischen Manipulationen, welche für Reinigung der Abfallwässer vorgeschlagen sind, sich durch Einfachheit und Billigkeit auszeichnen und kein Gewerbe in irgend wesentlicher Art belasten würden.

Die Forderung, die Abfallwässer von den öffentlichen Gewässern fern zu halten oder erst das Schädliche zu beseitigen, ist unabweisbar und ohne Rückhalt zu stellen. In der Ausführung wird häufig der der Technik kundige Chemiker noch zu Rathe zu ziehen sein und ist es in der That auffällig, dass man bei der Einrichtung der Reichsgesundheitsbehörde nicht in erster Linie einen technischen Chemiker zugezogen hat. Bei jeder wichtigen Frage wird derselbe unentbehrlich sein und kann keineswegs durch beiläufig eingeholte Gutachten Ersatz finden.

Jena im Mai 1876.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institut zu Dorpat.

4. Versuch einer vergleichenden Analyse der in den Monaten April, Juli und October 1874, in der Umgegend Wolmars gesammelten Rd. filicis maris.

Von Provisor Kruse.

In den Ostseeprovinzen und manchen anderen Gegenden Russlands zieht man als Bandwurmmittel die bei Wolmar gesammelten Wurmfarrnrhizome allen anderen vor. Es dürfte schon deshalb von Interesse sein, eine Analyse dieser Drogue zu besitzen. Wenn ich es versucht habe, eine solche zu liefern, so habe ich dabei zugleich im Auge gehabt, die Schwankungen der Zusammensetzung, welche zu verschiedenen Zeiten an den Rhizomen wahrgenommen werden können, aufzusuchen.

Der Wurmfarrn wird in der Nähe Kolmars in Laub- und Nadelwäldern gegraben; jedoch wird der in trocknen Laubwäldern gesammelte vorgezogen, weil er weniger abgestorbene Theile hat und daher grössere und leichter zu reinigende Rhizome liefert. Die Rhizome werden von dem Wedel und abgestorbenen Wurzeltheilen befreit, gespalten und bei gelinder Wärme schnell getrocknet. Nach dem Trocknen werden die einzelnen Exemplare auf ihre Güte geprüft, indem sie durchbrochen und die, durch das Trocknen etwa braun gewordenen Stücke verworfen werden.

Verwechselungen der Rd. filic. mar. mit dem Rhizom von Fil. femina können selten vorkommen, da dort die Fil. femina sich sehr sparsam vorfindet. Jedoch nimmt auch von Jahr zu Jahr durch das Ausrotten der Wälder das Areal ab, auf dem die ächte Filixwurzel wächst und es kann gar nicht mehr lange währen, bis man sie in der Umgegend Wolmars nicht mehr findet.

Zu diesen Untersuchungen wurde das, durch ein feineres Pferdepulversieb geschlagene Pulver, von ausgesuchten Exem-

plaren, die von besonders schöner grüner Farbe und starkem Geruch waren, benutzt.

Die im April und October gesammelten Rhizome halten eine grössere Farbenintensität und einen stärkeren Geruch, wie die im Juli desselben Jahres (1874) gesammelten.

Um zu sehen, wie gross die Schwankungen in verschiedenen Jahren werden können, habe ich später auch noch eine im Jahre 1875 gegrabene Herbst-Wurzel analysirt.

Bestimmung der Feuchtigkeit, Hygroscopicität und des Aschengehaltes der Drogue.

	April.	Juli.	October.
Die an der Luft getrocknete Wurzel wurde nochmals bei 110° C. getrocknet und enthielt an Feuchtigkeit:	15,7 %	13,4 %	13,5 %
Das 2 Tage bei ca. 15° in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrte Pulver enthielt (bei 110° C. getrocknet) an Feuchtigkeit:	24,5 „	23,7 „	28,1 „
Der Aschengehalt der lufttrocknen Wurzel betrug:	1,9 „	2,2 „	2,1 „
Der Aschengehalt der bei 110° C. getrockneten Wurzel betrug:	2,2 „	2,5 „	2,5 „

Die Asche bestand aus:

	1874.			1875.
	April.	Juli.	October.	Septbr.
Mangan (MnO)	5,0 %	5,5 %	3,2 %	3,0 %
Eisenoxyd (Fe^2O^3)			1,8 „	1,75 „
Magnesia (MgO)	?	?	19,3 „	19,4 „
Kalk (CaO)	15,3 „	12,8 „	16,4 „	16,5 „
Kali (K^2O)	17,7 „	16,1 „	17,6 „	17,3 „
Natron (Na^2O)	1,9 „	2,3 „	1,9 „	2,1 „
Kohlensäure (CO^2)	2,6 „	3,7 „	3,9 „	3,5 „
Kieselsäure (SiO^2) und Sand	10,8 „	11,0 „	10,3 „	10, „
Phosphorsäure (P^2O^5)	20,2 „	20,1 „	19,0 „	19,6 „
Schwefelsäure (SO^3)	5,4 „	5,3 „	5,6 „	5,8 „
Chlor	0,59 „	0,65 „	0,61 „	0,61 „

Die quantitative Untersuchung der Asche geschah in zwei Portionen.

In der einen bestimmte ich im Geissler'schen Apparate mittelst Salpetersäure den Kohlensäuregehalt und durch salpetersaures Silber den an Chlor.

Letztere Bestimmung wurde durch Titriren der neutralen Lösung mit salpetersaurem Silber gemacht, wobei das neutrale chromsaure Kali als Indicator diente.

Die zweite Portion erhitzte ich mit concentrirter Salzsäure zur Trockne, löste wieder mit Hülfe verdünnter Salzsäure und filtrirte von der ungelöst bleibenden Kieselsäure ab. Das Filtrat theilte ich in 2 Theile. In dem einen A. bestimmte ich durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, beseitigte dann durch Ferrum sesquichlorat. und essigsaures Ammon die Phosphorsäure, fällte das Mangan als Schwefelmangan und bestimmte nach Entfernung der alkalischen Erden, Kalium und Natrium gemeinschaftlich als Chloride, dann das Kalium allein als Platindoppelchlorid. Im zweiten Theil B. neutralisirte ich mit Ammoniak, löste wieder in Essigsäure, setzte essigsaures Ammon hinzu und schied durch Kochen Eisen als phosphorsaures Eisenoxyd ab. Das Filtrat theilte ich wieder in 2 Theile und bestimmte in dem einen a. durch essigsaures Uran die Phosphorsäure, titrimetrisch, und im 2. Theil b. nach Entfernung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid etc. durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium den Kalk als oxalsauren Kalk, der durch starkes Glühen in Aetzkalk übergeführt wurde. Endlich wurde im Filtrate durch Ammoniak und phosphorsaures Natron die Magnesia gefällt.

Auszüge mit Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther etc.

A. Die Wurzel wurde mit Wasser, von gewöhnlicher Temperatur, nach 24 stündiger Maceration erschöpft, unter Luftdruck filtrirt und das Filtrat sofort zur Trockne verdampft. Das Extract wurde so lange getrocknet, bis zwei auf einander folgende Wägungen gleiche Resultate gaben.

	1874.			1875.
	April.	Juli.	Octbr.	Septbr.
Das trockene Wasserextract betrug:	36,4 %	25,4 %	35,1 % 36,6 „	35,5 %
Das zurückbleibende Pulver wurde kalt mit Alkohol von 85 % Tr. erschöpft, der Auszug ergab an Rückstand:	21,6 „	22,8 „	8,5 % 8,7 „	8,5 %

Die mit Wasser und Alkohol erschöpfte Wurzel gab an Aether nur geringe Mengen Fett ab; die grössere Menge des Fettes und das Filicin mussten bereits vom Alkohol aufgenommen worden sein.

B. Neue Portionen der Wurzel wurden nun zuerst mit Alkohol extrahirt und das Extr. wie oben zur Trockne verdampft. Da aber bei diesem Versuche die Resultate grosse Unterschiede mit den früher erhaltenen zeigten, so wurde ein Controllversuch gemacht, welcher aber fast genau gleiche Resultate brachte.

	1874.			1875.
	April.	Juli.	Octbr.	Septbr.
Der trockne Alkoholrückstand betrug:	27,3 %	26,1 %	39,5 %	39 %
Die mit Alkohol erschöpfte Wurzel wurde nun mit Wasser behandelt u. ergab an Extract:	14,7 „	17 „	10,7 „	10,1 „

Vergleichen wir die Resultate dieser beiden Versuchsreihen, so bemerken wir Differenzen, welche auf den ersten Blick schwer zu verstehen sind. Wir erkennen, dass die Summe der in Wasser und Alkohol löslichen Bestandtheile verschieden gefunden wird, je nachdem wir das eine oder andere Lösungsmittel früher oder später einwirken lassen und zwar finden wir, dass sie bei dem April- und Julirhi-

zome grösser, beim Octoberrhizome kleiner ist, wenn zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol behandelt wird. Die Differenz der April- und Julirhizome liesse sich durch die Annahme erklären, dass vor und in der Vegetationszeit das Rhizom durch Alkohol coagulirbares Albumin enthalte. Auch könnte man annehmen, dass hier durch die vorhandene Gerbsäure gewisse sonst in Wasser schwer lösliche Körper z. Th. in Wasserlösung eingeführt wurden. Aber es sind doch wohl diese Ursachen nicht im Stande, die Differenz völlig zu erklären.

C. Die Wurzel wurde mit Aether bis zur Erschöpfung extrahirt und das Extract bei 100 bis 110° C. getrocknet.

	April.	Juli.	October.
Das ätherische Extr. betrug:	10,3 %	12,4 %	11,5 %
Der in Aether unlösliche Theil wurde nun mit Alkohol extrahirt und gab an trocknem Extract:	17,8 „	16,7 „	24,5 „
(Der in Alkohol lösliche Theil war auch in Wasser löslich).			
Der in Aether und Alkohol unlösliche Theil gab an Wasser noch ab:	12,8 „	6,9 „	14,8 „

In Aether löslich sind Fett, Chlorophyll und Filicin, von denen, wie Versuch A beweist, auch Alkohol den grösseren Theil aufnimmt. Es müsste demnach die Summe des in Aether und Alkohol löslichen in C eigentlich gleich sein der Menge in Alkohol löslicher Substanz in B, was bei den April- und Julirhizomen auch einigermaassen herauskommt, nicht aber bei dem Octoberrhizome. Der in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Antheil von C wird grösstentheils auf Rechnung von Gerbsäuren und Zucker zu bringen sein. Der in Aether und Alkohol unlösliche, in Wasser lösliche Theil von C besteht aus Schleim, Salzen und Substanzen unbekannter Zusammensetzung. D. Eine neue Portion der Wurzel wurde mit leichtsiedendem Petroleumäther extrahirt und das Extract bei 100 bis 110° C. getrocknet und gewogen.

	April.	Juli.	October.
Das Petroleumätherextract betrug:	9,3 %	8,4 %	9,1 %
Die mit Petroleumäther erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol extrahirt und gab an Extract:	16,9 „	15,2 „	19,4 „

(Dieses Extr. war auch in Wasser löslich).

NB. Die mit Petroleumäther behandelt gewesene October-Wurzel gab mit Alkohol einen schön grün gefärbten Auszug (wahrscheinlich Chlorophyll, welches sich im Herbst in das Rhizom zurückgezogen hatte), während die Auszüge der April- und Juliwurzel gelb gefärbt waren.

Das Petroleumätherextract ist frei von harzigen Substanzen und Chlorophyll, es kann insofern noch als genauerer Ausdruck der Fettmenge angesehen werden wie das Aetherextract in C. Es wäre auch möglich, dass es nicht die gesammte Menge des Filicins enthielte. Der grössere Theil dieses letzteren ist aber sicher in dem Auszuge vorhanden.

E. Neue Portionen der Rhizome wurden, mit zweimal rectificirtem Petroleum behandelt.

	April.	Juli.	October.
Der dickflüssige dunkelgrüne Auszug betrug:	14 %	11,4 %	17,2 %
Das zurückbleibende Pulver wurde nun mit Essigäther behandelt und gab an Extr.:	4,9 „	5,1 „	4,9 „

Ein Theil des Fettes der Rhizome ist im Petroleum, sowie in den schwerer flüchtigen Antheilen des Petroleumäthers unlöslich.

Bestimmung des Amylum.

Um den Gehalt an Amylum quantitativ zu bestimmen, wurde die Wurzel mit einer 4 %tigen alkoholischen Kalilauge 48 Stunden im Dampfbade digerirt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, bis keine alkalische Reaction sich zeigte. Das auf dem Filter hinterbleibende unreine Amylum wurde

mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis durch Alkohol keine Dextrinfällung mehr angezeigt wurde. Die zuckerhaltige Flüssigkeit wurde nun filtrirt, neutralisirt und mit Fehling'scher Kupferlösung titrirt, von der je 10 C. 0,045 gr. Amylum entsprachen.

Es ergab sich, dass die Wurzel an Amylum im April 28,2 %, Juli 22,7 % und im October 15,4 % enthielt.

Bestimmung des Zuckers.

Die Wurzel wurde mit gleichen Theilen Alkohol und Wasser extrahirt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei die Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrate durch Schwefelsäure das überschüssig hinzugesetzte Blei entfernt, filtrirt; das Filtrat durch Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Kupferlösung titrirt. Der Zuckergehalt betrug: im April 1 %, im Juli 1,4 % und im October 2,8 %.

Bestimmung der Gerbsäure.

Die Wurzel wurde mit heissem Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt und unter Druck filtrirt. Das Filtrat wurde mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, der Niederschlag, welcher sich von gerbsaurem Kupferoxyd gebildet, hatte, gesammelt, gewaschen, bei 110° C. getrocknet, gewogen und unter Befeuchten mit rauchender Salpetersäure zersetzt.

Das auf diese Weise gefundene Kupferoxyd, von dem gerbsaurem Kupfer subtrahirt, ergab an durch Kupfer fällbarer Gerbsäure: im April 4,6 %, Juli 6,9 % und im October 5,9 %.

Eine zweite Portion der Wurzel wurde in gleicher Weise mit essigsaurem Bleioxyd behandelt, diese jedoch ergab an Gerbsäure im April 9,2 %, im Juli 9,8 % und im October 11,7 %.

Die Filixgerbsäure schwärzte Eisenoxyduloxyd und fällte Leimlösung, nicht aber Brechweinsteinlösung.

Bestimmung des Filixrothes.

Der ammoniakalisch wässrige Auszug der mit Wasser erschöpften Wurzel wurde mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filixroth auf einem Filter gesammelt und mit soviel Wasser ausgewaschen, bis nur noch eine schwach saure Reaction erkennbar war.

Es fand sich an Filixroth, im April 5,2 %, Juli 6,9 % und October 7,8 %.

Bestimmung des Schleimes und Eiweisses.

Zu dieser Bestimmung wurden je 2 Portionen der 3 Proben mit Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt, die wässrigen Auszüge bis zur Syrupsconsistenz verdampft und mit Alkohol versetzt. Der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Von dem gefundenen Gewichte wurde das Gewicht der Asche subtrahirt und ergab sich als Summe an Schleim und Eiweiss in Procenten.

im April	im Juli	und im October
5,1 und 5,4 %	2,2 und 2,5 %	2,1 u. 2,15 %.

Die Bestimmung der Filixsäure

blieb leider resultatlos.

Um sie quantitativ in der Wurzel nachzuweisen, entfernte ich das fette Oel durch zweimal rectificirtes Petroleum und suchte dann durch Essigäther die Filixsäure zu gewinnen. Leider aber gelang es mir nicht, da erstens das Petroleum aus der Wurzel ohne sehr starkes Erhitzen, wobei aber die Filixsäure sich zersetzte, nicht zu entfernen war und 2tens sich die Gerbsäure auch zum Theil in Essigäther löste.

Auch der Versuch der Wurzel mit kohlensaurem Natron auszukochen, das fettsaure und filixsaure Natron im Alkohol zu lösen und dieselben durch Zusatz von Säuren zu trennen misslang, da sich die ausscheidende Filixsäure im fetten Oele löste.

Der dritte Versuch, die Filixsäure vom fetten Oele durch Lösen in Aceton zu trennen, misslang ebenfalls, da sich die Filixsäure und das fette Oel immer zusammen lösten.

Auch die 3 von Dr. E. Luck gegebenen Vorschriften, zur Darstellung der Filixsäure, konnte ich nicht zur quantitativen Bestimmung der Filixsäure benutzen, da sie eine viel zu kleine Ausbeute gaben, indem das entfernte fette Oel immer einen Theil der Filixsäure entriss.

Ueber eine dem Colchicin ähnliche Substanz im Bier.

Von H. van Geldern, Militärapotheker in Leeuwarden, Holland.

Die in dieser Zeitschrift vorkommende, vorläufige Mittheilung des Herrn E. Dannenberg über ein dem Colchicin ähnliches Alkaloïd im Bier, veranlasst mich zu folgender Notiz:

Schon im Jahre 1874, während ich mit Bieruntersuchungen beschäftigt war, habe ich eine Substanz gefunden, die in vielen Verhältnissen, Aehnlichkeit mit Colchicin zeigte. Der Körper war gelb, löste sich mit gelber Farbe grösstentheils in Wasser, und ganz in Aether. Die wässrige Lösung gab einen Niederschlag mit Gerbstoff und Jodlösung, die trockene Substanz wurde durch concentrirte Schwefelsäure intensiv gelb, durch concentrirte Salpetersäure einigermaassen roth, (aber nicht schön). Die letzte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt hellgelb und hierauf durch einen Ueberschuss von Kalilauge orange-roth. In der wässerigen Lösung wurde durch Chlorwasser ein Niederschlag erhalten, der sich in Ammoniak mit orange-gelber Farbe auflöste. Ich glaubte daher, auf Anwesenheit von Colchicin schliessen zu können. Als ich aber später verschiedene Hopfenarten, und darunter einen von mir selbst eingesammelten Hopfen untersuchte, resultirte auch eine gelbe Substanz, welche die für das Colchicin angegebenen Reactionen zeigte. Allein die Reactionen auf Alkaloïde im Allgemeinen,

die Niederschläge mit Jodlösung und Gerbstoff entstanden nicht. Es wurde aber durch angestellte Versuche bewiesen, dass der nie im Biere fehlende Leim, bei der durch mich angewandten Methode, (die modificirte Methode von Stass-Otto), auch in Aether übergeht, und daher zu den Reactionen mit Gerbsäure und Jodlösung Veranlassung geben kann. Es ist mir dann auch gelungen, aus einer Mischung von unverfälschtem Hopfen und Leim, alle Colchicin-Reactionen (die mit Salpetersäure war nicht deutlich) zu erhalten.

Durch einen Versuch auf zwei Kaninchen, wovon das eine mit Colchicin, das andere mit der, aus dem Hopfen erhaltenen Substanz injicirt wurde, ergab sich, dass letztere nicht giftig war.

Ich habe meine Erfahrung in der Holländischen Zeitschrift „Isis, 1874, No. 26, ausführlich beschrieben, und auch in der „Deutschen Klinik“, 20. März 1875, etwas über diesen Gegenstand mitgetheilt. Ich will hier noch bemerken, dass bei vielen Versuchen die Reaction mit Salpetersäure sehr verschieden war; zuweilen wurde eine prachtvolle rothvioletté Färbung erhalten, zuweilen auch war die Farbe nicht schön.

In Bezug auf das Vorgehende glaube ich desshalb, die von Herrn Dannenberg erwähnte Substanz, schon in 1874 aufgefunden zu haben. Der einzige Unterschied besteht im Folgenden: Herr D. spricht von einem Alkaloïd; ich aber konnte die Alkaloïd-Reactionen nur dann bekommen, wenn der gelbe Körper aus dem Hopfen zugleich mit einer der Ingredienzen des Bieres, mit Leim, vermischt war. Vielleicht wird Herr D. bei einer näheren Untersuchung meine Ansicht theilen.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute zu Strassburg.

Ueber die Umwandlung der drei Bromcinchonine in die entsprechenden Oxybasen.

Von Adolf Kopp.

Da Chinin nur durch O von Cinchonin abweicht, so lag der Gedanke nahe, letzteres in Chinin überzuführen. Diese Umwandlung wurde von Strecker*) zuerst unternommen, nach der Methode, die R. Hoffmann**) zur Umwandlung der Essigsäure $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ in Glycolsäure $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ angewandt hatte. Man ersetzt ein Atom H durch Cl, Br oder J und führt hierauf an Stelle des Haloïds durch Behandlung mit Kali oder Silberoxyd und Wasser die Hydroxylgruppe ein. Also beim Cinchonin nach folgender Gleichung:

$$C^{20} H^{23} BrN^2 O \,.\, KOH = KBr \,.\, C^{20} H^{23} (OH) N^2 O.$$

Statt das Monobromcinchonins, das nicht so leicht zu erhalten ist, nahm Strecker Bibromcinchonin, welches jedoch nicht Oxycinchonin sondern Bioxycinchonin geben müsste. Dessen ungeachtet, obgleich seine Analysen auf Bibromcinchonin stimmen, erhielt er einen Körper von der Zusammensetzung des Chinins, der aber die characteristische Reaction des Chinins mit Chlor und Ammoniak nicht giebt. Statt nach:

$$C^{20} H^{22} Br^2 N^2 O \,.\, 2KOH = 2KBr \,.\, C^{20} H^{22} (OH)^2 O$$

hätte also wohl die Reaction nach:

$$C^{20} H^{22} Br^2 N^2O \,.\, 2KOH = 2KBr \,.\, C^{20} H^{23} (OH) N^2 O \,.\, O$$

verlaufen müssen! Es war Professor Flückiger, der mich hierauf aufmerksam machte, und auf seine Veranlassung unternahm ich die nachstehenden Versuche. Bei dem Cinchonidin ist die entsprechende Oxydation von Joh. Skalweit***) ausgeführt worden. Er stellte nach einer etwas verschiedenen Methode statt des Monobromcinchonidins das Bibromcinchonidin $C^{20} H^{22} Br^2 N^2 O$ dar, behandelte es mit Kali und erhielt

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 423 (1862) 379.

**) Ebenda 402. S. 12.

***) Annal. der Chemie und Pharmacie 172 (1874) 102.

das erwartete Bioxycinchonidin, isomer mit Oxychinin, das wir nicht kennen. Es liess sich denken, dass man vielleicht von dem Monoderivate zum Chinin gelangen könnte und ich stellte mir die Aufgabe, die drei Bromderivate des Cinchonins zu bereiten und jedes für sich mit Kali zu behandeln.

Laurent*) hat zuerst die Chlor- und Bromderivate des Cinchonins beschrieben; er erhielt drei verschiedene gut characteristische Körper:

Monobromcinchonin $C^{20}H^{23}BrN^{2}O$, Anderthalbbromcinchonin $C^{40}H^{45}Br^{3}N^{4}O^{2}$ und Bibromcinchonin $C^{20}H^{22}Br^{2}N^{2}O$.

Ich habe Laurent's Vorschrift, die nur schwer Monobromcinchonin liefert, abgeändert, indem ich salzsaures Cinchonin in verdünntem abgekühltem Weingeist mit etwas mehr Brom in Alkohol versetzte, als erforderlich war, um genau die Monobromverbindung zu erzeugen. Nach kurzer Zeit gab ich Ammoniak zu, bis die rothe Flüssigkeit hellgelb geworden, und liess langsam erkalten, worauf Krystallblättchen anschossen. Die Mutterlaugen dürfen nur wenig concentrirt werden, da bei weiterem Eindunsten schmierige Massen entstehen. Um Anderthalbbromcinchonin darzustellen, wird salzsaures Cinchonin in Wasser gelöst, mit Alkohol versetzt, und langsam unter Schütteln ein Ueberschuss von Brom, in Weingeist gelöst, zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich und bald scheidet sich gelbes, krystallisirtes, bromwasserstoffsaures Anderthalbbromcinchonin aus. Es wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in welchem es unlöslich ist, dann in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt; man darf das in Freiheit gesetzte Anderthalbbromcinchonin nur ein bis zweimal umkrystallisiren um es rein zu erhalten.

Bibromcinchonin, $C^{20}H^{22}Br^{2}N^{2}O$, gewinnt man aus salzsaurem Cinchonin durch überschüssiges Brom, wenn man einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, als eine harzige Masse, die nach dem Erkalten fest wird. Man kocht sie mit Wasser mehrmals aus, filtrirt kochend, setzt dem Filtrat Al-

*) Annales de Chimie et de Physique. 3. Serie. t. 24. p. 302.

kohol, dann Ammoniak zu und erhält beim Erkalten Krystallblättchen des Bibromcinchonins. Monobromcinchonin zersetzt sich über 230°, Anderthalbbromcinchonin gegen 180° und Bibromcinchonin gegen 200°, ohne dass sich bestimmte Schmelzpunkte festhalten liessen.

Der Bromgehalt der drei Derivate wurde durch die Carius'sche Methode ermittelt.

Für das Monobromcinchonin erfordert die Theorie 20,67 % Br.

0,7117 Substanz gaben mir 0,3524 AgBr und 0,0151 Ag also 21,07 Br.

Für Anderthalbbromcinchonin, $C^{40}H^{45}Br^{3}N^{4}O^{2}$, verlangt die Formel 27,80 % Br.

0,3012 Substanz gaben 0,1673 AgBr und 0,01607 Ag also 27,72 % Br.

Die Formel des Bibromcinchonins, $C^{20}H^{22}Br^{2}N^{2}O$, erheischt 34,33 % Br.

0,2330 Substanz gaben mir 0,1336 AgBr und 0,0320 Ag = 34,28 % Br.

Werden die so gewonnenen und durch die Analyse controllirten Bromcinchonine mit alkoholischem Kali und Wasser gekocht, so scheidet sich bald Bromkalium aus. Die Lösungen habe ich mit Wasser gefällt und zwei bis dreimal von neuem mit Kali behandelt um der vollständigen Entbromung sicher zu sein. Dann leitete ich in die alkalische Lösung Kohlensäure, weil ätzendes Kali beim Eintrocknen verharzend auf das Oxycinchonin wirkt. Die nach dem Eindampfen bleibende Salzmasse gibt an Wasser kohlensaures Kali und Bromkalium ab, während das Oxycinchonin ungelöst bleibt. Es wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Da sich dasselbe an der Luft leicht gelb färbt, ist es besser, die weingeistige Lösung mit Wasser zu fällen, abzufiltriren, das Alkaloïd in wenig Alkohol zu lösen und unter der Luftpumpe zur Krystallisation zu bringen.

Monoxycinchonin schiesst schon beim Eintrocknen weniger Tropfen der Lösung, in Prismen sternförmig um einen Punkt

an; die Krystallisationsfähigkeit der reinen Substanz ist sehr gross. Anderthalboxycinchonin sowie Bioxycinchonin bilden federartige Krystalle. Die drei Oxycinchonine sehen sich ziemlich ähnlich; frisch dargestellt sind sie weiss, werden aber mit der Zeit an der Luft gelb. Alle drei lösen sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, gar nicht in Wasser. Die Lösungen in Säuren zeigen nicht die Fluorescenz der Chininsalzlösungen. Die Salze aller drei Basen krystallisiren schwer; ich habe jedoch die neutralen Schwefelsäure-Salze und die Oxalate krystallisirt erhalten. Das saure Sulfat des Bioxycinchonins krystallisirt sehr hübsch in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Monoxycinchonin bräunt sich bei 205° und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Anderthalboxycinchonin beginnt bei 208°, Dioxycinchonin bei 220° braun zu werden. Keines dieser Oxycinchonine ist sublimirbar wie das Cinchonin. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung der drei Basen hellgelbe, flockige, kaum in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösliche Niederschläge.

Die Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate.

Monoxycinchonin $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl + $PtCl^4$; Theorie 26,80% Pt. 0,7623 Substanz gaben mir 0,2039 Pt; also 100 = 26,75. Strecker hatte 26,3 und 26,4 gefunden.

Bioxycinchonin $C^{20}H^{24}N^2O^3$, 2 HCl + $PtCl^4$; Theorie 26,25 % Pt. 0,3304 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0878 Pt; also 100 = 26,27 %.

Strecker's Zahlen passen also besser zu Bioxycinchonin; hat er doch dieses in Händen gehabt, dann stimmt seine Elementar-Analyse nicht.

Die Verbrennung der drei Oxycinchonine gaben mir:

I. Derivat des Monobromcinchonins mit Kali behandelt:

0,3253 Substanz, 0,2112 Wasser und 0,8852 Kohlensäure.
0,3962 „ 0,2603 „ „ 1,0791 „
C = 74,20 H = 7,21.

Stickstoffbestimmung: 0,3115 Substanz gaben 17 C.C. Stickstoff. Temperatur 21°, Atmosph. Druck 749 MM = 6,17 % N.

	Berechnung.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
20 C	= 240	74,38	74,20	74,29
24 H	= 24	7,43	7,21	7,30
2 N	= 28	6,07	6,17	6,17
O	= 32	12,12	12,42	12,24
$C^{20}H^{24}N^{2}O$	324	100,00	100,00	100,00

II. Derivat der Behandlung des Anderthalb-bromcinchonins mit Kali.

I. 0,3388 Substanz gaben 0,2256 Wasser und 0,9392 CO^2 Kohlensäure.

II. 0,2964 „ „ 0,2095 „ „ 0,8246 CO^2 „

Stickstoffbestimmung: 0,3950 Substanz gaben 23^cc^ N bei 22⁰ Temperatur und 756 MM Druck also 6,52 % N.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
40 C	= 480	75,94	75,61	75,85
48 H	= 48	7,59	7,69	7,85
4 N	= 56	6,48	6,52	6,52
5 O	= 80	9,99	10,18	9,78
$C^{40}H^{48}N^{4}O^{2}(OH)^{3}$	664	100,00	100,00	100,00.

III. Derivat des Bibromcinchonins mit Kali behandelt.

0,2454 Substanz gaben 0,6338 CO^2 und 0,1568 H^2O.

	Berechnet.		Gefunden.
20 C	240	70,58	70,45
24 H	24	7,05	7,10
2 N	28	6,07	5,96
3 O	48	16,30	16,49
$C^{20}H^{24}N^{2}O^{3}$	340	100,00	100,00.

Ich versuchte die drei Oxycinchonine zu acetyliren, indem ich sie in zugeschmolzener Röhre mit Essigsäure-Anhydrid auf 150⁰ erhitzte, aber aus dem Producte der Einwirkung, einer braunen schmierigen Masse, liess sich kein krystallisirbarer Körper erhalten. Oxycinchonin und Essigsäure-

Anhydrid am Rückflusskühler mit einander auf dem Wasserbade erhitzt, geben kein besseres Resultat.

Bei der Vergleichung der Reactionen der Oxycinchoninsalzlösungen mit denjenigen der Cinchoninsalze stellte sich folgendes heraus:

Alle drei Oxycinchonine gaben mit Gerbsäure-Lösung weisse, flockige, mit Jodlösung (Jod in Jodkalium gelöst) braune Niederschläge; Platinchloridlösung, wie schon früher angegeben, erzeugt einen gelben Niederschlag. Als die Basen aus ihren Sulfaten mit Ammoniak gefällt, dann mit Aether geschüttelt wurden, lösten sie sich im Gegensatze zu Cinchonin vollständig wieder auf; wird der Aether mit einer Pipette abgehoben, so lässt er die Basen bei dem Verdunsten zurück.

In Lösungen der Sulfate, welche mit Chlorwasser, hierauf mit Ammoniak versetzt werden, entstand nicht die für die Chininsalze characteristische grüne Färbung; eben so wenig erhält man die rothe Färbung, wenn man die Sulfate mit Chlorwasser versetzt und dann Ferrocyankalium und Ammoniak zugiebt. In schwach angesäuerter Lösung von Oxycinchoninsulfat entsteht durch Ferrocyankalium kein Niederschlag. Die drei Oxycinchonine zeigen also weder das Verhalten der Chinidin- oder Chininsalze noch das der Cinchoninsalze.

Nach Schützenberger*) giebt Cinchonin mit salpetriger Säure ein mit dem Chinin isomeres Product, das ich nicht unter den Händen gehabt habe.

Ueber das Verhalten der Oxycinchonine zu dem polarisirten Lichte.

Chinin und Cinchonidin drehen stark links, Cinchonin und Chinidin stark rechts. Biot war der Meinung,**) dass die Drehkraft ihren Sitz in dem Molekül habe und davon unzertrennlich sei. In neuerer Zeit hat man die Biot'sche Bezeichnungsweise des Drehungsvermögens für inconsequent erklärt und zwischen specifischem und molecularem Drehungsvermögen

*) Comptes rendus XLVI 890.

**) Mémoires de l'Académie. T. 13. p. 39.

eines Körpers unterschieden. Das moleculare Drehungsvermögen (m) ist derjenige Werth, welcher erhalten wird, wenn das specifische Drehungsvermögen dieses Körpers bezogen wird auf dessen Molecular-Gewicht und lässt sich nach folgender Formel*) berechnen:

$$(m) = \frac{\alpha . v . m.}{100 . \lambda . p}$$

$v = 100^{cc}$. p ist die Gewichtsmenge der activen Substanz, in Gramm ausgedrückt, welche in 100^{cc} enthalten ist, λ = 0,1 m; l wird in M. M. angegeben. Die Einheit λ ist daher $\frac{1}{100}$.

Das optische Verhalten flüssiger Substanzen zum polarisirten Licht ist ein sehr wichtiges Moment. Für die festen Körper, die in Lösung geprüft werden, besonders für die Alkaloïde, geht aus Hesse's Arbeit*) hervor, dass dieses Verhalten von so vielen Einflüssen bedingt wird, dass man nicht mehr mit Biot annehmen kann, das Drehungsvermögen stehe in intimer Beziehung zu der Lagerung der kleinsten Theilchen. Hesse nimmt an, dass es weder eine specifische Drehkraft, noch ein moleculares oder multiples Rotationsvermögen gebe, wodurch das Verhalten der gelösten Substanz zum polarisirten Licht bestimmt werde. Das Drehungsvermögen activer Substanzen hängt auch ab von der Natur der an sich inactiven (oder activen) Lösungsmittel, von der Temperatur und Concentration. Bei meinen Versuchen über Oxycinchonin konnte ich nicht immer gleiche Concentration einhalten; als Lösungsmittel wählte ich die von Hesse vorgeschlagene Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 98 $^0/_0$ Alkohol, welche für sich die Polarisationsebene nicht drehen.

Für Cinchonin in 95 $^0/_0$ Alkohol gelöst, fand Hesse $\alpha j = + 226^0 . 48$

p = 1 l = 220 $\alpha = + 5^0 . 22$ oder $\alpha j = + 237^0$ 27

p = 2 l = 200 $\alpha = + 9^0 . 43$ oder $\alpha j = + 235^0$ 75

p = 5 l = 100 $\alpha = + 11^0 .58$ oder $\alpha j = + 231^0$ 50.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 176 (1875) 89,228.

Ich erhielt folgende Werthe.

Für Cinchonin:

p = 1.8082 l = 50cc $\alpha = + 2^{0},1$
p = 1.8082 l = 100cc $\alpha = + 4^{0}.4$ Mittel $4^{0}.3$ $\alpha j = + 237^{0}.80$.

Für Monoxycinchonin:

p = 0,8250 l = 50cc $\alpha = + 0^{0},8$
p = 0,8250 l = 100cc $\alpha = + 1^{0}.6$ $\alpha j = + 193^{0}.93$.

Für Anderthalboxycinchonin.

p = 0,4418 l = 50cc $\alpha = + 0^{0},6$
p = 0,4418 l = 100cc $\alpha = + 1^{0},6$ $\alpha j = + 271^{0}.14$.

Für Bioxycinchonin:

p = 0,8250 l = 50cc $\alpha = + 0^{0},8$
p = 0,8250 l = 100cc $\alpha = + 1^{0},6$ $\alpha j = 214^{0}.34$.

Hiernach stellt sich das Rotationsvermögen des Cinchonins nach der Einführung von Sauerstoff geringer dar, doch immerhin in gleichem Sinne, das heisst nach rechts wirkend.

Ueber das Vorkommen von Rhodanverbindungen in der rohen Sodalauge.

Von Dr. R. Nietzki, d. Z. in Leyden.

In der, nach Leblanc's Verfahren bereiteten Rohsoda finden sich unter andern Nebenprodukten stets mehr oder weniger bedeutende Mengen von Cyanverbindungen, welche dem Stickstoffgehalt der beim Schmelzprocess zugesetzten Steinkohle ihr Dasein verdanken.

Die Sodaschmelze enthält wohl ursprünglich nur Cyannatrium, da dieses allein in der hohen Temperatur des Processes, bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali existenzfähig sein dürfte, durch die Operation des Auslaugens, so wie durch das spätere Abdampfen der Laugen, wird diese Verbindung jedoch durch die Berührung mit den eisernen Gefässen zum grössten Theil in Ferrocyannatrium umgewandelt.

Letzteres häuft sich in den letzten Mutterlaugen dergestalt an, dass bereits verschiedene Vorschläge zur Gewinnung desselben gemacht worden sind.

Eine andre Verbindung, deren Vorkommen in der Sodalauge bis jetzt jedoch übersehen zu sein scheint, ist das Rhodannatrium.

Da die Rhodanverbindungen sich beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzen, so können solche ebensowenig in der Sodaschmelze fertig gebildet enthalten sein. Bekanntlich wird jedoch durch Kochen von Cyannatrium mit Schwefelnatriumlösung, Rhodannatrium gebildet, und da die Rohsodalauge stets jene beiden Körper enthält, so ist das Auftreten des Letzteren durchaus erklärlich.

In den meisten Sodafabriken ist ein Verfahren üblich, nach welchem die aus der Rohschmelze gewonnenen Laugen, nachdem sie vorher durch Hineinblasen von Luft von Schwefelnatrium befreit worden sind, in eisernen Pfannen bei einer Temperatur von 50 — 60° C. abgedampft werden.

Hierbei scheidet sich das kohlensaure Natron mit 1 Aeq. Krystallwasser verbunden in Form eines groben Krystallmehls aus, und wird successive durch Herausschöpfen mit eisernen, durchlöcherten Schaufeln entfernt.

Dabei ist das zuerst herausfallende Product am reichsten an kohlensaurem Natron, während später mehr und mehr fremde Salze auftreten.

Da die ursprüngliche Lauge jedoch fast ein Drittel ihres Alkaligehaltes in der Form von Aetznatron enthält, so bleibt zuletzt eine stark ätzende Mutterlauge übrig, welche ein specifisches Gewicht von 40° Beaumé zeigt. Dieselbe enthält nach dem Erkalten noch etwa 1 bis 2 % an kohlensaurem Natron, ausserdem aber viel unterschwefligsaures Natron, Natronsilikat, und fast die ganze Menge der ursprünglich vorhandenen Cyanverbindungen. —

Uebersättigt man eine solche Lauge, welche mindestens zur Fabrikation des rohen Aetznatrons verwendet wird, mit Säure, so nimmt dieselbe, unter starker Abscheidung von Schwefel und gallertartiger Kieselsäure, eine hellblaue Farbe

an, während gleichzeitig ein stechender Geruch von schwefliger Säure auftritt. —

Fügt man jetzt etwas Eisenchloridlösung hinzu, so fällt eine erstaunliche Menge von Berlinerblau nieder, auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid tritt plötzlich ein Punkt ein, wo die schön blaue Flüssigkeit eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe annimmt.

Die Ursache dieses überraschenden Farbenwechsels klärte sich sofort auf, als ich die Flüssigkeit auf ein Filter brachte, denn jetzt filtrirte die bekannte intensiv blutrothe Eisenrhodanidlösung, während Berlinerblau mit seiner natürlichen Färbung zurückblieb.

Da die Flüssigkeit noch reichliche Mengen von schwefliger Säure gelöst enthielt, so war es nur nöthig, dieselbe mit Kupfersulfatlösung zu versetzen, um einen reichlichen weissen Niederschlag von Kupferrhodanür zu erhalten.

Verschiedene quantitative Bestimmungen ergaben einen Durchschnittsgehalt der Laugen von 0,8 % Ferrocyannatrium und 0,4 % Rhodannatrium.

Die bei dem Verdampfungsprocess sich zuletzt abscheidenden Sodamengen sind stark mit der dickflüssigen Mutterlauge getränkt, und bilden, da sie davon nicht leicht zu trennen sind, kein verkäufliches Product.

Man löst dieselben desshalb gewöhnlich nochmals auf, leitet bis zur Sättigung des Aetznatrons Kohlensäure hinein, und unterwirft die Lösung aufs Neue dem obigen Verdampfungsprocess.

Die hierbei restirende Mutterlauge erwies sich nun besonders reich an Cyanverbindungen.

Ich fand in einer solchen beispielsweise 2 % Ferrocyannatrium und 1 % Rhodannatrium.

Ich habe aus dieser Lauge der Curiosität halber Rhodankalium dargestellt, und verfuhr dabei in folgender Weise:

Die Lauge wurde mit Salzsäure übersättigt und darauf ein Ueberschuss von Eisenvitriol hinzugefügt.

Hierdurch wurde das Ferrocyan in Gestalt des bekannten hellblauen Eisenniederschlags abgeschieden.

Die abfiltrirte Flüssigkeit gab jetzt mit Kupfersulfat versetzt einen voluminösen Niederschlag von Kupferrhodanür, welcher auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und darauf durch Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt wurde.

Es restirte dabei ziegelrothes Kupferoxydulhydrat, während Rhodankalium in Lösung ging.

Letztere wurde abfiltrirt, durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kalihydrat in Carbonat verwandelt, und darauf die Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

Als jetzt der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt wurde, schied dieser beim Erkalten lange Krystallnadeln von Rhodankalium aus.

Ich habe auf diese Weise aus 5 Litern der betreffenden Lauge ca. 45 g. völlig reines Rhodankalium erhalten.

Die Abscheidung von Ferrocyankalium aus der Lauge war mit vielmehr Schwierigkeiten verknüpft, denn der erhaltene Berlinerblauniederschlag war stets mit viel Schwefel und ausgeschiedener Kieselsäure vermengt, welche beim Behandeln mit Kalilauge wieder in Lösung gingen, und die Krystallisation des Ferrocyankaliums beeinträchtigten.

Ich versuchte nun die Bildung obiger Körper zu verfolgen und begann desshalb mit einer Untersuchung der Sodaschmelze selbst.

Als ich dieselbe mit kaltem Alkohol behandelte, erhielt der Auszug nur Cyannatrium, und zeigte sich sowohl frei von Schwefelnatrium als auch von Natronhydrat, ein Beweis, dass diese Körper sich erst während des Laugeprocesses bilden.

Eine quantitative Bestimmung zeigte einen Gehalt von 0,18 bis 0,2% Cyannatrium.

Diese verhältnissmässig hohe Zahl hat wohl darin ihren Grund, dass die Fabrik von Matthes und Weber in Duisburg, aus welcher das Material zu dieser Untersuchung stammte, eine sogenannte Fettkohle verarbeitet, welche sich durch relativ bedeutenden Stickstoffgehalt auszeichnet.

Mohr fand in dem festen Salzrückstand einer Rohlauge aus derselben Fabrik nur 0,08% Cyannatrium, erwähnt jedoch

eines Gehaltes von Ferrocyanverbindungen, welche sich stets in der Rohlauge vorfinden, nicht.

Ein von der Schmelze bereiteter wässriger Auszug, zeigte schon deutliche Reaction auf Rhodanverbindungen, welche sich bei längerem Erwärmen desselben noch bedeutend vermehrt.

Wie die obigen Bestimmungen ergeben haben, steht die Menge des im Laufe der Production gebildeten Ferrocyannatriums zu der des Rhodannatriums in einem ungefähren Verhältnisse von 2 zu 1.

Berechnet man die aus der obigen Quantität von Cyannatrium sich bildenden Mengen dieser Salze, so würden auf je 100 Theile der Sodaschmelze etwa 0,12 Theile Ferrocyan- und 0,06 Theile Rhodannatrium kommen.

Eine grössere Sodafabrik, welche täglich etwa 15,000 Kilo Rohsoda producirt, würde demnach im Laufe des Jahres, in abgerundeten Zahlen 6,500 Kilo Ferrocyan- und 3,250 Kilo Rhodannatrium, oder 8,000 respective 4,000 Kilo der entsprechenden Kalisalze liefern.

Angesichts dieser Zahlen nimmt es nicht Wunder, dass man bereits ernstlich an eine Gewinnung von Ferrocyannatrium aus der Sodalauge gedacht hat, und bei der colossalen Ausdehnung der Sodafabrication könnte der Bedarf an diesem Salze durch dieselbe fast gedeckt werden.

Vor mehr als zehn Jahren liess sich Gossage ein Verfahren für England patentiren, nach welchem er durch partielle Lösung und partielle Krystallisation das Ferrocyannatrium abschied, doch muss sich dasselbe wohl nicht in der Praxis bewährt haben, denn bis jetzt werden die Cyanverbindungen noch immer bei der Darstellung von Aetznatron aus der Mutterlauge verbrannt, und gehen nicht nur ungenutzt verloren, sondern erschweren auch bedeutend die Reinigung des Products.

Eine völlige Abscheidung dieser Körper dürfte jedoch wohl nicht ohne vorheriges Sättigen mit Säure und desshalb nur mit Verlust des Alkalis zu bewirken sein.

Was übrigens das Auftreten von Rhodanverbindungen in der Sodalauge betrifft, so sollte es mich Wunder nehmen, wenn dasselbe nicht schon früher bemerkt worden wäre, da ich aber in der darauf bezüglichen Literatur nichts hierüber fand, erschien mir die Thatsache immerhin erwähnenswerth.

Zur mikroskopischen Prüfung von Wässern.

Von Otto Helm, Danzig.

Die schätzenswerthen Mittheilungen der Herren G. Bischoff*) und E. Reichardt**) über mikroskopische Prüfung von Wässern erlaube ich mir nachfolgend noch durch einen kleinen Beitrag zu vermehren.

Bekanntlich sind die für die Beurtheilung eines Wassers wichtigsten Bestandtheile oft nur in so kleinen Mengen darin enthalten, dass sie in dem auf einem Glasschälchen erhaltenen Verdunstungsrückstande nur schwer oder gar nicht in Krystallgestalt gefunden werden können; hierzu gehören namentlich die organischen. Oft gehen die letzteren mit den Krystallen der im Wasser vorkommenden anorganischen Bestandtheile eine Art Doppelverbindung von anderer Krystallgestalt ein, oft hindern die nicht krystallinischen die krystallisirenden an ihrer reinen Gestaltbildung derart, dass runde und gebogene Kanten und Flächen statt der geraden und eckigen anschiessen. Um nun eine Scheidung einer gewissen Gruppe von Bestandtheilen des Wassers zu bewirken, behandele ich den von etwa einem halben Liter des betr. Wassers erhaltenen Abdampfrückstand mit alkoholisirtem Spiritus und filtrire. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Verdunstung des Wassers Anfangs im Dampfbade, später wenn die Lösung concentrirter geworden, bei niederer Temperatur geschehen muss, um etwaige Zersetzungen organischer Körper zu verhindern. Wird der filtrirte spirituöse Auszug auf kleinen Glasschälchen

---

*) Fresenius Zeitschrift der analytischen Chemie. 1874. pag. 441.

**) Archiv der Pharmacie. 1873. Juni.

verdampft, so kann man in dem erhaltenen Rückstande durch das Mikroskop leicht die verschiedenen Körper, welche darin enthalten sind, unterscheiden; ebenso ist man im Stande, die etwa ausser den Krystallen erhaltenen Extractivstoffe besser durch den Geruch und Geschmack zu prüfen, als in dem Wasser selbst. Namentlich eignet sich diese Methode recht trefflich, um Harnbestandtheile in kleinen Mengen noch deutlich zu erkennen. Der Harnstoff ist im Wasser wohl immer in Gemeinschaft von Ammoniaksalzen, namentlich Chlorammonium enthalten, dessen Krystalle unter dem Mikroskope eigenthümlich feder- und kreuzförmige Verästelungen darstellen. Neben diesen Krystallen und zwischen ihnen liegen die mannigfachen Formen, in denen der Harnstoff krystallisirt, entweder lange bündelförmige oder quadratische Prismen oder als sehr characteristische Form die Verbindung des Harnstoffs mit Chlornatrium, schiefe rhombische Prismen, welche in Kreuzform an einander liegen. Um nun über die Anwesenheit des Harnstoffs Gewissheit zu erhalten, behandele man den krystallinischen Theil des Rückstandes in bekannter Weise mit Salpetersäure resp. Oxalsäure, um salpetersauren und oxalsauren Harnstoff zu erhalten, deren Krystallgestalten ausserordentlich characteristisch aussehen.

Wenn ein mit Harnbestandtheilen verunreinigtes Wasser einige Zeit mit der Atmosphäre in Berührung gekommen oder durch das poröse Erdreich durchgesickert ist, so ist nur selten noch ein Theil des Harnstoffs der Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure entgangen; ich habe unzersetzten Harnstoff nur einmal in Brunnenwasser nachweisen können, obgleich ich häufig Wasser darauf untersuchte, in welches urinöse Bestandtheile offenbar hinein zu sickern Gelegenheit hatten; dagegen gelang die beschriebene Nachweisung stets, wenn ich wenige Tropfen frischen Urins in Wasser vertheilte und dann der Untersuchung unterzog.

Sehr beständig hingegen und noch nach längerer Zeit bemerkbar sind die bei der Zersetzung des Harns neben dem Ammoniak auftretenden riechenden Bestandtheile desselben, welche schon beim Verdampfen des zu untersuchenden Was-

sers von einer geübten Nase leicht erkannt werden können, besser noch in dem spirituösen Extracte des Wasserrückstandes nach Hinzufügung von etwas Kalilauge. Mikrochemische Untersuchungen können nun noch weitere mit dem spirituösen Verdampfungsrückstande ausgeführt werden, so die Pettenkofersche Gallenprobe, die Prüfung auf Salpetersäure mittelst Brucinlösung und Schwefelsäure, auf Chlor, Ammoniak etc.

Sind Ammoniak oder Salpetersäure-Salze in einem Wasser enthalten, so erhält man sie gewiss in dem spirituösen Auszuge und später beim Verdampfen desselben als Krystalle. Ich habe sehr kleine Mengen Salpetersäure, welche in dem ursprünglichen Wasser durch die Indigo- oder Brucinprobe nicht mehr gefunden werden konnten, auf diese Weise noch schön nachweisen können.

Selbstverständlich ist die Methode noch mannigfacher Abänderungen fähig, je nachdem noch weitere Trennungen der Stoffe erwünscht sind.

Experimentelle Studien über die Infusa.

Von Professor Dr. Falck in Marburg.

(Fortsetzung.)

Sechster Artikel.

Radix Althaeae.

Altheewurzel.

Zur 1. Frage.

5 g. kleingeschnittene Altheewurzeln werden mit je 100 g. Wasser 6 mal infundirt. Die Colaturen der Infusa in die 22 Mm. weiten Probirgläser gebracht, bieten Folgendes:

No. 1 wasserhell, mit einem ganz schwachen Stich in das Gelbliche, schleimig, opalisirend;
„ 2 wasserhell, opalisirend;
„ 3 „ „

No. 4 wasserhell, opalisirend;
„ 5 „ „ , geschmacklos;
„ 6 „ „ „

Mit Aetzkali versetzt, reagiren die Colaturen No. 1—3 deutlich unter Gelbwerden; bei No. 4 ist die Reaction kaum merklich; No. 5 und 6 reagiren gar nicht mehr.

Man kann annehmen, dass der gegen Aetzkali reagirende Bestandtheil der Altheewurzel durch 4 auf einander folgende Wasseraufgüsse völlig erschöpft wird. Zur Erschöpfung des Pflanzenschleims bedarf es aber einer grösseren Zahl von Infusionen. Eine genaue Bestimmung dieser Ziffer ist mir aber nicht möglich.

Von Interesse sind noch folgende Messungen.

Volumen	des Infusums	No. 1	=	104 C.C.
„	der Colatur	No. 1	=	90 „
„	des Infusums	No. 4	=	111 „
„	der Colatur	No. 4	=	95 „

Beim ersten Infundiren der Wurzelstückchen quollen diese schon auf und senkten sich allmählig zu Boden. Die 1. Colatur verhielt sich beim Ausgiessen wie eine dünne Gummilösung.

Zur 2. Frage.

Mit Reagentien geprüft, verhielt sich die Colatur des Infusums von 5 g. Altheewurzel und 100 g. Wasser also:

Säuren bewirken keine Farbenveränderung, nur die Salpetersäure färbt ganz schwach gelblich.

Aetzende Alkalien und Ammoniak färben die Flüssigkeit schön gelb. Kalkwasser übt keinen Einfluss.

Barytwasser färbt erst gelb, dann bildet sich ein lockerer, gelber Niederschlag und darüber zeigt sich eine klare Flüssigkeitsäule.

Alaunlösung färbt die Flüssigkeit gelblich.

Quecksilberchlorid und Kupfervitriol üben keinen Einfluss.

Schwefelsaures Eisen erzeugt eine dunkle Färbung.

Zur 3. Frage.

10 Portionen klein geschnittene Altheewurzeln (g. 1 — 10) werden mit je 100 g. kochendem Wasser übergossen. Die Wurzelstückchen wirbeln unter dem Wasserstrahl empor, einzelne sinken auch bald zu Boden, aber der grösste Theil schwimmt oben auf und senkt sich erst später. Nach $^1/_4$ stündlichem Hinstehen der Infusa haben sich die Wurzelstückchen überall auf den Boden begeben. Sie sind durch Wasseraufnahme so schwer geworden, dass sie nicht mehr schwimmen können. Ein Abfall von Farbstoff in das Wasser sah man nur in den Gläsern, welche grössere Droguenmengen enthielten. Die Volumsmessung der Infusa ergab folgende Ziffern:

		Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1	= 100,0 C. C.	0,010 g.
„ 2	= 100,5 „	0,019 „
„ 3	= 101,0 „	0,029 „
„ 4	= 101,5 „	0,039 „
„ 5	= 102,0 „	0,049 „
„ 6	= 104,0 „	0,057 „
„ 7	= 105,0 „	0,065 „
„ 8	= 105,5 „	0,075 „
„ 9	= 106,5 „	0,084 „
„ 10	= 106,5 „	0,093 „

Alle Infusa stellten Flüssigkeitsäulen dar. Die Wurzelstückchen lagen an den Böden der Gefässe und bildeten hier grössere oder geringere Depots. Sie ragten um so höher in die Flüssigkeiten hinein, je grösser der Aufwand der Drogue war. Die concentrirteren Infusa hatten einen deutlichen Geruch.

Bei der Bereitung der Colaturen wurden folgende Ziffern festgestellt:

	Spontane Colatur:	Pressaft:	Gesammt-Colatur:
No. 1 =	92 C.C.	0,5 C.C.	92,5 C.C.
„ 2 =	90 „	2,5 „	92,5 „
„ 3 =	87 „	3,0 „	90,0 „
„ 4 =	85 „	3,5 „	88,5 „
„ 5 =	82 „	3,5 „	85,5 „
„ 6 =	80 „	4,0 „	84,0 „
„ 7 =	81 „	5,0 „	86,0 „
„ 8 =	72 „	8,0 „	80,0 „
„ 9 =	74 „	8,0 „	82,0 „
„ 10 =	69 „	9,5 „	78,5 „

In die 22 Mm. weiten Gläser gegossen, nahmen sich die Gesammtcolaturen also aus.

No. 1 wasserhell und klar;
„ 2 annähernd wasserhell;
„ 3 desgleichen;
„ 4 kaum verschieden;
„ 5 wasserhell mit einem Stich ins Gelbe;
„ 6 desgleichen;
„ 7 desgleichen;
„ 8 noch etwas gelber, annähernd blassgelb, aber mit vielen Schleimflocken versehen;
„ 9 kaum verschieden;
„ 10 blassgelb, trübe.

Alle Colaturen reagiren sauer und riechen mehr weniger nach der Drogue. Der Geschmack ist fade.

Die Spontancolaturen waren alle klar und hell und von No. 5 aufwärts schwach gelb gefärbt. Die Presssäfte sind alle sehr schleimig und dickflüssig. Beim Vermischen mit den Spontancolaturen bilden sie bald leichtere Wolken, die sich gleichmässig mischen, bald und dieses ist besonders bei 8 und 10 der Fall, dicke, mit Luftbläschen vermischte Schleimflocken, die sich beim Umschütteln nur schwer mischen.

Die Presskuchen fallen als cohärente Massen aus dem Seiher; die einzelnen Wurzelstückchen sind durchfeuchtet, weich und äusserst schlüpfrig.

Wird 1 Volumen der Colatur No. 10 mit 7 Volumina Wasser gemischt, so entsteht eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Siebenter Artikel.

Radix Angelicae.

Engelwurzel.

5 g. klein geschnittene Engelwurzel wurden fortgesetzt und zwar 6 mal mit je 100 g. Wasser infundirt. Die Colaturen der 6 Infusa in die 22 Mm. weiten Gläser gebracht und bei durchfallendem Lichte geprüft, liessen Folgendes ersehen:

No. 1 schwach röthlich gelb;
„ 2 blassgelb;
„ 3 fast wasserhell;
„ 4 fast hellgelb;
„ 5 wasserhell;
„ 6 wasserhell.

Eine völlige Erschöpfung der Wurzel durch 6 Infusionen mit je 100 g. Wasser ist nicht möglich; dazu bedarf es stärkerer und längerer Einwirkungen, namentlich wenn die riechenden und schmeckenden Stoffe alle beseitigt werden sollen.

Auch ein paar Messungen wurden bei dieser Untersuchung vorgenommen.

Volumen des Infusums No. 1 = 102 C. C.
„ der Colatur „ 1 = 88 „
„ des Infusums „ 4 = 110 „
„ der Colatur „ 4 = 98 „

Mit Alkalien konnte in den 4 ersten Colaturen Farbstoff nachgewiesen werden.

Zur 2. Frage.

Die starksaure Colatur eines aus 5 g. klein geschnittener Engelwurzel bereiteten Aufgusses verhielt sich zu den Reagentien also:

Sāuren ohne Einfluss.

Alkalien und Aetzammoniak heben die genuine Farbe der Colatur; sie wird gelber, klarer und leuchtender, als zuvor.

Kalkwasser ist ohne Einfluss.

Barytwasser wirkt erst wie Alkali, mit der Zeit entsteht ein Absatz und darüber erhebt sich eine klare gelbe Flüssigkeit.

Alaun ohne Einfluss, desgleichen

Quecksilberchlorid.

Kupfervitriol erzeugt einen lockeren, grünlich gefärbten Niederschlag mit darüber stehender klarer Flüssigkeit.

Eisensalz färbt die Flüssigkeit etwas dunkel, schwach grün.

Zur 3. Frage.

10 Portionen (g. 1—10) klein geschnittene Engelwurzel werden mit je 100 g. kochendem Wasser infundirt. Beim Aufgiessen des Wassers machen die Wurzelstückchen tanzende und wirbelnde Bewegungen. Ein Theil davon senkt sich alsbald zu Boden, ein anderer Theil schwimmt zuerst und senkt sich später. Alle Infusa stellen Flüssigkeitsäulen dar. Ein jedes hatte einen Depot, dessen Höhe im Verhältniss zur Menge der angewandten Drogue stand.

Die Volumsmessung der Infusa ergab folgende Resultate:

	Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 101 C.C.	0,009 g.
„ 2 = 102 „	0,019 „
„ 3 = 102,5 „	0,029 „
„ 4 = 102,5 „	0,039 „
„ 5 = 103 „	0,048 „
„ 6 = 104 „	0,057 „
„ 7 = 105 „	0,066 „
„ 8 = 106 „	0,075 „
„ 9 = 106 „	0,084 „
„ 10 = 107 „	0,093 „

Die Volumsmessung der Colaturen lieferte folgende Ziffern.

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur:
No. 1 =	92 C. C.	3,0 C. C.	95,0 C. C.
„ 2 =	90 „	3,3 „	93,3 „
„ 3 =	88 „	5,3 „	93,3 „
„ 4 =	85 „	6,2 „	91,2 „
„ 5 =	82 „	5,6 „	87,6 „
„ 6 =	81,5 „	6,5 „	88,0 „
„ 7 =	79 „	6,5 „	85,5 „
„ 8 =	79 „	7,0 „	86,0 „
„ 9 =	74 „	10,0 „	84,0 „
„ 10 =	70 „	10,0 „	80,0 „

In die 22 Mm. weiten Gläser gebracht, stellen die Colaturen eine Farbenleiter dar.

No. 1 fast wasserhell, mit einem Stich ins Gelbe (äusserst blassgelb).

No. 5 röthlich gelb.

„ 10 gelbroth.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 7 Volumina Wasser gemischt, bildet eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Die Colaturen reagiren alle sauer. Die Pressrückstände schmecken und riechen gewürzhaft, begreiflich im Verhältniss zur angewandten Menge.

Achter Artikel.

Radix Arnicae.

Arnikawurzel. Wohlverleihwurzel.

Zur 1. Frage.

5 g. klein geschnittene Arnikawurzel wurden 6 mal jedesmal mit 100 g. kochendem Wasser unter Einhaltung des prolongirten Verfahrens übergossen. Die fertigen Colaturen wurden in die 22 Mm. weiten Probirgläser gebracht und darin inspicirt; sie boten Folgendes dar:

No. 1. rothgelb, mit Aetzkali geprüft braunroth;
„ 2. blassgelb, „ „ „ gelb;
„ 3. „
„ 4. noch blässer gelb, eigentlich wasserhell, mit einem Stich ins Gelbe;
„ 5. wasserhell, schwach opalisirend;
„ 6. kaum verschieden, reagirt noch schwach sauer.

Nachdem, was bei dem fortgesetzten Infundiren bemerkt wurde, darf man annehmen, dass 10 fortgesetzte Aufgüsse genügen, um 5 g. kleingeschnittene Wurzel vollständig zu erschöpfen.

Bei der Messung der Infusa wurde noch Folgendes festgestellt:

Volumen	des Aufgusses	No.	1	=	103 C.C.
„	der Colatur	„	1	=	86,5 „
„	des Aufgusses	„	4	=	112,5 „
„	der Colatur	„	4	=	95,0 „

Zur 2. Frage.

Die Colatur eines aus 5 g. klein geschnittenen Wurzeln mit 100 g. kochendem Wasser bereiteten Infusums, von röthlichgelber Farbe, und dem Geruch und Geschmack der Drogue, *verhielt sich zu Reagentien also*:

Säuren hellen die Farbe der Colatur auf und veranlassen hernach eine moleculare Ausscheidung, die schliesslich einen Niederschlag bewirkt.

Bei *Salpetersäuregebrauch* ist dieser Niederschlag stärker.

Alkalien machen die Farbe der Colatur schön gelbroth und leuchtender.

Kalkwasser bewirkt keine Veränderung.

Barytwasser erzeugt einen voluminösen, schmutzig gelbgefärbten Niederschlag, darüber erhebt sich eine klare, gelbgefärbte Flüssigkeit.

Alaun wirkt wie die Säuren, er bildet schliesslich eine schwache, nicht gefärbte Ausscheidung.

Quecksilberchlorid vermindert die Farbe der Colatur.

Kupfervitriol erzeugt einen lockeren, schwach grünlich gefärbten Niederschlag.

Eisensalz färbt die Flüssigkeit russisch grün.

Zur 3. Frage.

10 Portionen geschnittene Arnikawurzel (g. 1—10) wurden mit je 100 g. kochendem Wasser infundirt. Die einzelnen Wurzelstückchen stiegen wirbelnd empor, dabei fiel ein mehr weniger bräunlich gelber Farbstoff ab. Nach einiger Zeit lagerte sich der grösste Theil der Wurzel auf dem Boden und bildete hier grössere und geringere Depots. Ein kleinerer Theil der Wurzel schwamm aber. Bei der Messung der fertigen Infusa wurden folgende Ziffern festgestellt:

		Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1	= 100, C.C.	0,010 g.
„ 2	= 100,5 „	0,019 „
„ 3	= 101 „	0,029 „
„ 4	= 101,5 „	0,039 „
„ 5	= 102,5 „	0,048 „
„ 6	= 104,5 „	0,057 „
„ 7	= 105,5 „	0,066 „
„ 8	= 106 „	0,075 „
„ 9	= 107 „	0,084 „
„ 10	= 108 „	0,093 „

Alle Aufgüsse reagirten sauer.

Bei der Messung der Colaturen wurden folgende Ziffern festgestellt:

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 1	= 91 C. C.	1,0 C.C.	92 C. C.
„ 2	= 87 „	4,0 „	91 „
„ 3	= 85 „	4,0 „	89 „
„ 4	= 83 „	4,5 „	87,5 „
„ 5	= 79 „	7,0 „	86 „

	Spontane Colatur;	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 6 =	79 C. C.	8,5 C. C.	87 C. C.
„ 7 =	75 „	9,0 „	84 „
„ 8 =	75 „	7,5 „	82,5 „
„ 9 =	67 „	11,5 „	78,5 „
„ 10 =	67 „	9,0 „	76 „

In die 22 Mm. weiten Probegläser gegossen, boten die Colaturen folgende Farben:

No. 1 wasserhell;
„ 2 blassgelb;
„ 3 hellgelb;
„ 4 kaum verschieden;
„ 5 rothgelb;
„ 6—8 desgleichen;
„ 9 gelbroth, trübe;
„ 10 „ „

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 10 Volumina Wasser gemischt, lieferte eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Die Presskuchen sind braun gefärbt, die einzelnen Stückchen davon sind durchfeuchtet und gequollen. Die Seihtücher sind alle auf der Aussenseite weiss.

Neunter Artikel.

Radix Valerianae.

Baldrian.

Zur 1. Frage.

5 g. Baldrian mit 100 g. kochendem Wasser übergossen. Dabei fällt etwas Farbstoff ab. Das fertige Infusum bildet eine Flüssigkeitsäule; die Drogue liegt am Boden. Sie wird beim Coliren ausgedrückt und zum fortgesetzten Infundiren verwendet. Schon bei der 2. Infusion fällt kaum noch Farbstoff ab.

Die fertigen Colaturen wurden in die Probircylinder von 22 Mm. Weite gegossen und darin mit einander verglichen.

No. 1 beinahe hellgelb;
„ 2 blassgelb;
„ 3 noch blasser;
„ 4 fast wasserhell, mit einem schwachen Stich ins Gelbe;
„ 5 wasserhell, opalisirend;
„ 6 wasserhell.

Die letzte Colatur ist fast geschmacklos, aber nicht ganz geruchlos; sie reagirt auch noch sauer. Mit Aetzkali versetzt, lassen sämmtliche 6 Colaturen noch Farbstoff erkennen.

Nach diesem Verhalten der Wurzel darf man annehmen, dass sie durch 10 fortgesetzte Infusionen erschöpft wird.

Folgende Messungen sind noch von Interesse:

Volum des Infusums No. 1 = 102 C.C.
„ der Colatur „ 1 = 88 „
„ des Infusums „ 4 = 108 „
„ der Colatur „ 4 = 97 „

Zur 2. Frage.

Die Colatur eines mit 5 g. kleingeschnittener Wurzeln und 100 g. kochenden Wassers bereiteten Infusums wird mit Reagentien geprüft.

Säuren bewirken keine Veränderung.

Aetzkali macht die Colatur klarer und steigert ihre Farbe zum schönen Gelb.

Aetzammoniak wirkt ebenso.

Barytwasser färbt die Colatur zunächst gelb, dann entsteht eine Ausscheidung mit blassgelbem Niederschlag und darüber stehender klarer Flüssigkeit.

Kalkwasser ändert nichts.

Eisensalzlösung färbt die Colatur blassgrün und macht sie schwachtrübe.

Zur 3. Frage.

10 Portionen klein geschnittener Baldrian (g. 1—10) werden mit je 100 g. Wasser infundirt. Beim Aufgiessen des Wasserstrahles bewegen sich die Wurzelstückchen wir-

beld und geben Stoffe an das Wasser ab. Ersichtlich ist die Abgabe von einigen Farbstoffen.

Die fertigen Infusa bilden durchweg Flüssigkeitsäulen. Am Boden eines jeden Glases befindet sich eine Ablagerung von Wurzelstückchen, begreiflich im Verhältniss zur angewandten Menge. Die Wurzelstückchen sind an- und durchgefeuchtet, also auch weich und biegsam. Die Flüssigkeitsäulen variiren zwischen 10 und 7 Ctm. Höhe, die darin befindlichen Depots zwischen 0,5 — 3,5 Ctm.

Bei der Volumsmessung der Infusa wurden folgende Ziffern festgestellt:

		Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1	= 100 C.C.	0,010 g.
„ 2	= 101 „	0,019 „
„ 3	= 101,2 „	0,029 „
„ 4	= 103,3 „	0,038 „
„ 5	= 104,2 „	0,048 „
„ 6	= 104,5 „	0,056 „
„ 7	= 105,0 „	0,066 „
„ 8	= 105,0 „	0,076 „
„ 9	= 107,5 „	0,083 „
„ 10	= 109,0 „	0,091 „

Bei der Anfertigung der Colaturen wurden diese Ziffern festgellt:

	Spontane Colatur:	Pressaft:	Gesammtcolatur:
No. 1	= 91 C.C.	3,2 C. C.	94,2 C.C.
„ 2	= 89,5 „	4,4 „	92,9 „
„ 3	= 88,0 „	2,5 „	90,5 „
„ 4	= 80,5 „	4,5 „	85,0 „
„ 5	= 85,0 „	4,0 „	89,0 „
„ 6	= 81,0 „	6,5 „	87,5 „
„ 7	= 82,0 „	5,0 „	87,0 „
„ 8	= 76,0 „	7,4 „	83,4 „
„ 9	= 72,0 „	9,3 „	81,3 „
„ 10	= 74,0 „	9,5 „	83,5 „

Sämmtliche Colaturen reagirten sauer. In die 22 Mm. weiten Gläser gebracht, verhalten sich die Colaturen also:

No. 1 fast wasserhell;
„ 10 blassgelb.

Die dazwischen befindlichen Gläser bilden mit diesen beiden eine complette Farbenleiter. Die Gläser 1—5 sind vorzugsweise blassgelblich, die Gläser 6—10 gelblich bis gelb und durchweg trübe.

Die Presskuchen sind gelbbräunlich, zerfallen in Wurzelstückchen und besitzen auch einen ziemlich ausgesprochenen Geruch und Geschmack.

1 Volumen Colatur No. 10 mit 8 Volumina Wasser gemischt, bildet eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Zehnter Artikel.

Radix Levistici.

Liebstöckelwurzel.

Zur 1. Frage.

5 g. geschnittene Wurzeln werden mit 100 g. kochendem Wasser übergossen, dabei fällt etwas Farbstoff ab Die Drogue lagert sich auf dem Boden des Glases. Die Colatur des fertigen Infusums riecht stark gewürzhaft. Der ausgedrückte Presskuchen wird zu fortgesetzten Infusionen verwendet. Die Colaturen dieser Infusa boten diese Verhältnisse:

No. 1 hellgelb;
„ 2 blass hellgelb;
„ 3 blassgelb;
„ 4 wasserhell, opalisirend;
„ 5 „ „
„ 6 „ „ reagirt kaum noch sauer.

Mit Aetzkali geprüft, lassen die Colaturen 1—4 deutlich Farbstoff erkennen. Die 6. Colatur ist geschmacklos, während die 1. bitter gewürzhaft schmeckt. Man darf wohl annehmen, dass die Liebstöckelwurzel bei fortgesetztem Infundiren

durch 10 Wasserportionen völlig erschöpft wird. Folgende Ziffern sind noch von Interesse.

Volumen des Infusums	No. 1	=	102	C. C.
„ der Colatur	„ 1	=	87	„
„ des Infusums	„ 4	=	109	„
„ der Colatur	„ 4	=	96	„

Zur 2. Frage.

Dabei kam die Colatur eines aus 5 g. klein geschnittenen Wurzeln mit 100 g. Wasser bereiteten Infusums zur Verwendung.

Säuren hellen die Farbe der Colatur etwas auf. Die Salpetersäure wirkt insofern verschieden, als sie einen stärkeren gelben Ton erzeugt.

Aetzende Alkalien machen die Colatur heller, leuchtender und heben die Farbe. Die Flüssigkeit wird schön gelb bräunlich.

Barytwasser hebt erst die Farbe der Colatur, dann veranlasst es einen voluminösen gelben Niederschlag.

Kalkwasser verändert nichts.

Alaun ebenso.

Quecksilberchlorid desgleichen.

Kupfervitriol erzeugt einen leichten, lockeren Niederschlag.

Eisensalzlösung färbt die Colatur schwach braun.

Zur 3. Frage.

Die Volumsmessung der 10 fertigen Infusa hatte folgendes Resultat.

	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 100 C. C.	0,010 g.
„ 2 = 100,5 „	0,019 „
„ 3 = 101 „	0,029 „
„ 4 = 102,5 „	0,039 „
„ 5 = 102,5 „	0,048 „
„ 6 = 103 „	0,058 „

	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 7 = 103,5 C.C.	0,067 g.
„ 8 = 105 „	0,075 „
„ 9 = 105 „	0,085 „
„ 10 = 106,5 „	0,094 „

Bei der Anfertigung der Infusa wurde Folgendes bemerkt.

Die Wurzelstückchen steigen unter dem Wasserstrahl wirbelnd empor, senken sich aber bald zumeist auf den Boden des Glases und bilden dort mehr oder weniger hohe Depots. Ein Theil der begossenen Wurzelstückchen bleibt schwimmen, das Meiste davon an der Oberfläche, einiges auch anderwärts, Die fertigen Infusa stellen lauter Flüssigkeitsäulen dar; ihre Höhe variirt von 6 — 7 Ctm. Die Depots der Infusa wechseln zwischen 0,5 — 4 Ctm. mit der Höhe.

Bei der Anfertigung der Colaturen wurden folgende Ziffern festgestellt.

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 1 =	90 C.C.	3 C. C.	93 C.C.
„ 2 =	86 „	6 „	92 „
„ 3 =	82 „	8 „	90 „
„ 4 =	78 „	10 „	88 „
„ 5 =	77 „	12 „	89 „
„ 6 =	73 „	14 „	87 „
„ 7 =	73 „	14 „	87 „
„ 8 =	72 „	13 „	85 „
„ 9 =	66 „	15 „	81 „
„ 10 =	61 „	14 „	75 „

Alle Colaturen reagiren sauer und besitzen den characteristischen Geschmack und Geruch der Drogue.

Die Gesammtcolaturen in die 22 Mm. weiten Gläser gebracht, bilden folgende Reihe:

No. 1 wasserhell, mit einem Stich ins Gelbe;
„ 2 blassgelb;
„ 3 hellgelb;

No. 4—6 hellgelb;
„ 7 etwas stärker gelb;
„ 8 fast rothgelb;
„ 9 rothgelb, trübe;
„ 10 ebenso.

In den Gläsern 4—10 bilden sich leichte Absätze.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 10 Volumina Wasser besitzt die Farbe der Colatur No. 1.

Die Presskuchen zerfallen beim Herausnehmen aus den Seihern in distincte Partikel und sind braun gefärbt; sie besitzen noch in ausgesprochener Weise den Geruch und Geschmack der genuinen Drogue.

Elfter Artikel.

Radix Ipecacuanhae.

Brechwurzel.

Zur Verwendung kam Pulvis grossus.

Zur 1. Frage.

Bei fortgesetztem Infundiren wurden aus 5 g. Pulver 5 Infusa und ebensoviel Colaturen dargestellt. Ihre Farben waren diese:

No. 1 gelb, einen starken Absatz bildend;
„ 2 blassgelb, einen geringeren Absatz bildend;
„ 3 wasserhell, mit einem Stich ins Gelbe, ohne Absatz;
„ 4 „ geschmacklos;
„ 5 „ „

Alle Colaturen reagirten sauer, die 5. allerdings äusserst schwach.

Der bei der 5. Colatur gewonnene Presskuchen war absolut geschmacklos.

Volumen	des Infusums	No. 1	= 102	C. C.
„	der Colatur	„ 1	= 89	„
„	des Infusums	„ 4	= 108	„
„	der Colatur	„ 4	= 95	„

Die Colatur des 1. Infusums schmeckte stark bitter und hatte so ziemlich den Geruch der genuinen Drogue. In den späteren Colaturen schwand der Geschmack immer mehr. Man darf wohl annehmen, dass die grob gepulverte Ipecacuanhawurzel durch 5 bis 6 Infusionen völlig erschöpft wird.

Zur 2. Frage.

Beim Infundiren von 5 g. grobgepulverter Brechwurzel mit 100 g. kochendem Wasser resultirt ein gelber, trüber Aufguss, der nach einiger Zeit einen Absatz bildet. Die Colatur davon verhält sich zu Reagentien also:

Säuren bewirken keine sonderlichen Veränderungen, nur scheinen sie dahin zu wirken, dass sich die Absätze rascher bilden.

Alkalien und Aetzammoniak färben die Colatur gelbbraun tabaksfarbig.

Barytwasser erzeugt einen ziemlich voluminösen, gelbroth gefärbten Niederschlag.

Kalkwasser und Alaunlösung ändern nichts.

Quecksilberchlorid erzeugt in der Colatur eine stärkere Trübung.

Kupfervitriol ändert nichts.

Eisensalzlösung färbt die Flüssigkeit russisch grün und bildet hernach einen dunklen Bodensatz.

Jodtinctur erzeugte in der Colatur keine blaue Farbe, wohl aber in einem extra angefertigten Decoct der Brechwurzel.

Zur 3. Frage.

Es werden 10 Portionen von je 1—2—3 u. s. w. g. Brechwurzel abgewogen und jede mit 100 g. kochendem Wasser übergossen. Dabei fällt mehr weniger Farbstoff ab und ein Theil der infundirten Drogue senkt sich zu Boden, der übrige Theil schwimmt vorerst und kommt dann auch in das Sinken.

Die fertigen Infusa bilden durchweg Flüssigkeitsäulen, aber am Boden einer jeden steht ein geringeres oder stärkeres

Depot. Die Höhe desselben richtet sich nach der Menge der angewandten Drogue. Vorgenommene Messungen ergaben eine Variation von 0,2—3 Ctm. Höhe, während die gesammten Flüssigkeitsäulen zwischen 6,2 und 7 Ctm. schwankten.

Die Volumsmessung der fertigen Infusa ergab diese Ziffern:

	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 100 C.C.	0,010 g.
„ 2 = 100,5 „	0,019 „
„ 3 = 101 „	0,029 „
„ 4 = 101,5 „	0,039 „
„ 5 = 102 „	0,049 „
„ 6 = 102,5 „	0,058 „
„ 7 = 103 „	0,068 „
„ 8 = 104 „	0,077 „
„ 9 = 105 „	0,085 „
„ 10 = 106 „	0,084 „

Bei der Anfertigung der Colaturen wurden diese Zahlen festgestellt.

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur:
No. 1 =	92 C.C.	1,5 C.C.	93,5 C.C.
„ 2 =	90 „	2,0 „	92,5 „
„ 3 =	86 „	4,0 „	90,0 „
„ 4 =	83 „	6,0 „	89,0 „
„ 5 =	80 „	7,5 „	87,5 „
„ 6 =	79 „	8,0 „	83,0 „
„ 7 =	75 „	11 „	86,0 „
„ 8 =	70 „	12 „	82,0 „
„ 9 =	72 „	10 „	82,0 „
„ 10 =	69 „	12 „	72,0 „

Die Spontancolaturen sind sämmtlich klar und hell, die Presssäfte dagegen mehr trüb und schleimig.

In die 22 Mm. weiten Probegläser gebracht, machen sich die Gesammtcolaturen also:

No. 1 wasserhell;
„ 2 „ mit einem Stich ins Gelbe;
„ 3 blassgelb;
„ 4—10 verschiedene Gradationen von hellgelb.

In allen Gläsern bilden sich nach einiger Zeit mehr weniger starke, flockige Absätze. Im Glase No. 10 erfüllt der Absatz ungefähr die Hälfte des Raumes, im Glase No. 1 bedeckt er nur den Boden.

Alle Colaturen reagiren sauer und schmecken mehr weniger bitter und erweisen sich mehr weniger klebrig.

Die Presskuchen zerfallen beim Herausnehmen aus den Seihern in distincte Partikel, jedoch sind sie mit Schleim bedeckt und schmecken mehr weniger bitter.

Die Seihtücher sind mit Schleim bedeckt.

1 Volumen der Gesammtcolatur No. 10 mit 10 Volumen Wasser gemischt, bildet eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

B. Monatsbericht.

Ueberschmelzung und Uebersättigung.

Coppet hat vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus Untersuchungen theoretischer Natur über die Solidification übersättigter Lösungen und überschmolzener Flüssigkeiten unternommen. Unter den Resultaten derselben befinden sich folgende Sätze.

1) Die zur freiwilligen Krystallisation einer übersättigten Lösung oder einer überschmolzenen Flüssigkeit erforderliche Zeit ist im Mittel und unter sonst ganz gleichen Umständen um so kürzer, je niederer die Temperatur und je concentrirter die Lösung.

2) Diese Zeit ist der Masse des überschmolzenen Körpers oder der übersättigten Lösung umgekehrt (?) proportional. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VI, Oct. 1875. pag. 275*). Dr. *G. V.*

Einfluss des Druck's auf die Verbrennung.

Cailletet hat mit einer Reihe brennbarer Substanzen Verbrennungsversuche unter einem bis zu 35 Atmosphären gesteigerten Druck angestellt.

Die Flamme einer Kerze zeigte sich dabei weiss und sehr leuchtend, die Temperatur höher als gewöhnlich. Der Glanz brennenden Phosphors war kaum verändert, die Schwefelflamme dunkler blau und am Rande gelblichroth, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Schwefelsäure gebildet hätten. Kalium brennt in comprimirter Luft mit glänzend violettem Licht, Holzkohle kaum lebhafter, als unter gewöhnlichem Druck. Mit Weingeist oder Schwefelkohlenstoff gefüllte Lampen geben nicht mehr blaue, sondern glänzend weisse Flammen, wobei im letzteren Falle reichliche Mengen von Schwefelsäure entstehen. Die chemische Activität der von allen diesen Flammen ausgehenden Strahlen zeigte sich wesentlich erhöht. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VI. Novemb. 1875. pag. 429.*). Dr. *G. V.*

Electricität und Capillarität.

Die Beobachtung und nähere Erforschung eines bestimmten Zusammenhangs zwischen Electricität und Capillarität gehört zu den neueren Errungenschaften der Physik.

G. Lippmann hat sich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt und als Resultat seiner Versuche zwei Gesetze festgestellt. Nach dem ersten existirt eine bestimmte Beziehung zwischen der Capillaritätsconstante oder, wie wir uns gewöhnlich ausdrücken, der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und der electrischen Differenz, nach dem zweiten ein Zusammenhang zwischen den Schwankungen der electrischen Differenz und denen der Oberflächengrösse. Mit Hilfe eines von Lippmann construirten Apparates lässt sich direkt nachweisen, dass jede beliebige Menge electrischer Arbeit durch die Vermittlung der Capillarität in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série. T. V. pag. 494. Août 1875.*). Dr. *G. V.*

Electrische Influenz.

In einer längeren Abhandlung über die Rolle, welche die Berührung zwischen Isolatoren und Leitern bei den electrischen Erscheinungen spielt, vertheidigt Neyreneuf

die These, dass bei den verschiedenen Verdichtungsapparaten der Electricität, wie Electrisirmaschine, Electrophor und Leydener Flasche, während der Entladung kein Uebergang des electrischen Fluidums von der isolirenden Schicht stattfinde, mag diese nun aus Glas, Harz, Luft oder was immer sonst bestehen, sondern dass diese isolirende Schicht lediglich vertheilend auf die Electricität der Leiter wirke. Dabei wäre z. B. die electromotorische Kraft der isolirenden Platte des Condensators entgegengesetzt derjenigen der die Ladung bewirkenden Electricitätsquelle, entsprechend der Hervorrufung eines in entgegengesetzter Richtung des Hauptstromes sich bewegenden Nebenstromes durch die Polarisation der Electroden bei electrodynamischen Apparaten. Zur Unterstützung des hierauf gebauten Ideenganges wird neben vielen anderen auch ein Versuch mit dem bekannten Drahtspitzendrehrad herbeigezogen und gezeigt, dass dessen Drehung auch dann zu Stande kommt, wenn man die Drahtspitzen in Hollunderkügelchen endigen lässt, was absolut unmöglich sein würde, wenn die Drehung einzig und allein eine Folge des Ausströmens der Electricität an den Spitzen und nicht vielmehr hauptsächlich durch eine Wirkung der Influenz veranlasst wäre. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série. T. V. Juillet 1875. pag. 356.*). Dr. *G. V.*

Erzeugung sehr niederer Temperaturen.

Eine solche lässt sich nach der Angabe von Lecoq de Boisbaudran mit Hilfe der kleinen Carré'schen Ammoniakeismaschine erzielen, wenn man während der raschen Verdampfung des zur Flüssigkeit verdichteten Ammoniakgases also während der Abkühlung des Apparates, den Recipienten mit einer Mischung von Eis, Salz und Wasser umgiebt. Auf diese Weise gelang es, einen fünf Kilogramm schweren massiven Quecksilbercylinder zum Erstarren zu bringen und nachdem dieses geschehen, betrug die Temperatur immer noch — 48°. Der Recipient der Maschine fasste nur ½ Liter flüssiges Ammoniak. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Nouv. Série. T. XXIII. pag. 341 1875.*). Dr. *G. V.*

Ein brillantes Licht.

Man erzielt das prachtvollste weisse Licht, welches man sich nur auf irgend einem chemischen Wege verschaffen kann, in

der einfachsten Weise dadurch, dass man ein passendes Gefäss mit vollkommen ausgetrocknetem Salpeterpulver füllt, in der Mitte der Oberfläche eine passende Vertiefung aushöhlt und in diese ein Stück Phosphor legt. Entzündet man nun den Phosphor, so schmilzt durch dessen Verbrennungswärme sofort die umgebende Salpeterschicht unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff und der Phosphor verbrennt alsdann in der so erzeugten, ihn umhüllenden Sauerstoffatmosphäre mit dem glänzendsten weissen Licht. (*The Chicago Pharmacist. Vol. VIII. No. 9. pag. 267. Sept. 1875.* Dr. *G. V.*

Verdampfung ohne Schmelzung.

Bekanntlich gehen verschiedene Stoffe, z. B. Arsen, bei gewöhnlichem Druck erhitzt unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, während sie bei höherem Drucke geschmolzen werden können. Lothar Meyer empfiehlt folgenden Versuch, um zu zeigen, dass dies Verhalten wesentlich durch den Druck bedingt wird. In zwei gleiche 20—30 m.m. weite und 0,3 bis 0,4 M. lange, rund zugeschmolzene Glasröhren bringt man einige Gramm Jod, zieht die Röhren am oberen Ende aus, pumpt die eine möglichst luftleer, während man in die anderen die Luft durch gelindes Erwärmen nur etwas verdünnt, und schmilzt dann beide Röhren zu. Erwärmt man nun das Jod in beiden Röhren, so schmilzt das in lufthaltigen Rohre, während sich zugleich ein intensiv gefärbter, fast undurchsichtiger Dampf entwickelt. In dem luftleeren Rohre dagegen schmilzt das Jod nicht, sondern verdampft sogleich. Der Dampf erreicht nur eine sehr geringe Intensität der Färbung und bleibt vollkommen durchsichtig, weil er durch keine beigemengte Luft behindert ebenso rasch, wie er entsteht, nach dem kälteren Theile des Rohres strömt und sich dort zu einem Ringe von sublimirten Jod verdichtet. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1627.*). *C. J.*

Absorption des Gypses durch Beinschwarz.

Dass Gypslösungen bei der Filtration durch Beinschwarz theilweise ihres Gypsgehaltes beraubt werden, ist längst bekannt, allein man wusste Nichts über die Art der Wirkung dieser Thierkohle. Nach Anthon findet hierbei keineswegs nur eine einfache Absorption des Kalksulfats, sondern ein

chemischer Vorgang statt, denn gypshaltiges Wasser zeigt nach der Filtration durch Knochenkohle einen erheblichen Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak. Eine Lösung von 16, 30 g. Gyps wurde sehr langsam durch Thierkohle filtrirt und dann durch die Analyse ermittelt, dass hiervon 7,19 g. absorbirt, 4,93 g. durch die Ammoniaksalze der Kohle zersetzt, 4,18 g. endlich unberührt in Lösung geblieben waren. (*Journ. de Pharmacie d'Anvers. 31. Année. Juin 1875. pag. 257.*). Dr. *G. V.*

Formeln um eine Flüssigkeit auf den gewünschten Gehalt zu bringen.

I. Wir haben nach Edo Claassen vor uns eine Flüssigkeit, deren Gewicht und Procentgehalt wir kennen. Wir wollen sie mit derselben Art Flüssigkeit, aber von höherem oder niedrigerem Gehalt, mischen oder mit Wasser, so dass die Mischung genau den gewünschten Gehalt hat. Wir nennen:

a die Menge der Flüssigkeit, die wir vor uns haben, von bekanntem Gehalte,

b ihren Procentgehalt,

c den Procentgehalt der Flüssigkeit, die wir mit a mischen wollen,

d den gewünschten Gehalt der Mischung,

x die Menge der mit a zu mischenden Flüssigkeit von höherem oder niedrigerem Gehalte, oder die Menge des Wassers.

Wir haben 1) $x = \frac{a(b-d)}{d-c}$, wenn mit einer gleichartigen Flüssigkeit von anderem Gehalte gemischt werden soll, oder in Worten: Um x, d. h. die Menge der zuzusetzenden Flüssigkeit, zu finden, multiplicire die Differenz zwischen dem Gehalte von a und dem gewünschten Gehalte der Mischung mit der Menge von a und dividire das Product durch die Differenz zwischen dem gewünschten Gehalte der Mischung und dem Gehalte der mit a zu mischenden Flüssigkeit. Wir haben 2) $x = \frac{a(b-d)}{d}$, wenn mit Wasser gemischt werden soll, oder in Worten: Um x, d. h. die Menge des Wassers zu finden, verfahre wie bei 1), nur wird das Product der Multiplication allein durch den gewünschten Gehalt der Mischung dividirt.

II. Wir sollen eine Flüssigkeit von gewünschtem Gewicht und Gehalt herstellen und haben vor uns eine gehaltreichere Flüssigkeit derselben Art und eine gehaltärmere, oder an Stelle der letztern Wasser. Wir nennen:

a die Menge der Mischung,
d ihren Procentgehalt,
b den Procentgehalt der stärkern Flüssigkeit,
c den Procentgehalt der schwächern Flüssigkeit,
x die Menge der schwächern Flüssigkeit oder des Wassers.

Wir haben 1) $x = \frac{a(b-d)}{b-c}$, wenn die gehaltreichere Flüssigkeit mit der gehaltärmern gemischt werden soll, oder in Worten: Um x, d. h. die Menge der zuzusetzenden gehaltärmern Flüssigkeit, zu finden, multiplicire die Differenz zwischen dem Gehalt der stärkern Flüssigkeit und dem gewünschten Gehalte der Mischung mit der Menge der Mischung und dividire das Product durch die Differenz zwischen dem Gehalt der stärkern Flüssigkeit und dem Gehalt der schwächern. Wir haben 2) $x = \frac{a(b-d)}{b}$, wenn die stärkere Flüssigkeit mit Wasser gemischt werden soll, oder in Worten: Um x, d. h. die Menge des Wassers, zu finden, verfahre man wie bei 1), nur wird das Product der Multiplication allein durch den Procentgehalt der stärkern Flüssigkeit dividirt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII, 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 486.*). *R.*

Filtriren.

Fleitmann weist durch einen Versuch nach, dass das Filtrirgeschäft beschleunigt wird, wenn man statt eines einfachen Filters zwei in einander gelegte Filter anwendet, von denen der innere aus feinem schwedischen Filtrirpapier, der äussere aus gröberem Wollpapier besteht. Unter sonst gleichen Verhältnissen zeigte sich, dass bei einfachem Filter 278 C. C., bei dem genannten doppelten 560 C. C. einer mit Ammoniak gefällten Eisenchloridlösung in der Stunde filtrirte. Ein dreifaches Filter, welches ebenfalls nur in der Mitte aus feinerem Papier bestand, wirkte so, dass 642 C.C. der genannten Flüssigkeit in einer Stunde filtrirten. Der Umstand ist gewiss beachtenswerth, doch fand der Referent, dass die Vortheile dieses Verfahrens lange nicht jene erreichen, welche

mit Filtern nach Bunsen'schen Princip in Bezug auf Schnelligkeit des Filters ermöglicht werden. (*Zeitschrift für analytische Chemie 14, I. 77.*). Dr. *E. F.*

Eigenthümliches Verhalten der Luft.

Wenn Luft durch Vergrösserung des ihr gebotenen Raumes plötzlich verdünnt und dadurch abgekühlt wird, so schlägt sich ein Theil des in ihr enthaltenen Wasserdampfes in Form von kleinen Tröpfchen als Nebel nieder. Coulier hat beobachtet, dass die Luft diese Eigenschaft verliert, wenn sie längere Zeit in einem abgesperrten Raume mit Wasser in Berührung war, durch Baumwolle filtrirt oder mehrmals ein- und wieder ausgeathmet wurde. Er zieht daraus den Schluss, dass das Vorhandensein sehr feiner suspendirter fester Körperchen in der Luft durch den Contact mit dieser den Uebergang des Dampfes in tropfbar flüssige Form begünstigt, also das einer Aggregatformänderung widerstrebende moleculare Beharrungsvermögen überwinden hilft, während im anderen Falle eine Art von Uebersättigung der Luft mit Wasserdampf möglich ist. (*Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 165. Septbr. 1875.*). Dr. *G. V.*

Atmosphärischer Staub.

G. Tissandier beschäftigt sich mit einer Art von Leidenschaft unausgesetzt mit den in der Atmosphäre schwimmenden, mikroscopisch kleinen, festen Körperchen. Neuerdings hat er in solchem Staub, der theils in unbewohnten Gegenden auf ausgelegten Porcellanplatten sich gesammelt oder in unbenutzten hohen Gebäuden sich abgelagert hatte, theils von Regen- oder Schneewasser durch Filtration getrennt worden war, die Anwesenheit zahlreicher verschieden gestalteter magnetischer Eisentheilchen constatirt. Deren Vorkommen in der Atmosphäre bringt er mit den Meteoren und Sternschnuppen in Verbindung, indem er annimmt, dass diese Metallmassen beim Zerbersten einen Funkenregen von glühenden Eisentheilchen um sich sprühen, deren kleinste von den Luftströmungen fortgetragen in Gestalt mehr oder weniger geschmolzen gewesener Magneteisenstäubchen allerwärts auf die Erdoberfläche sich hinabsenken. Wenn man eine Eisendrahtspirale im Sauerstoff verbrennt, Eisenpulver durch eine Wasserstoff-

flamme fallen lässt, mit Stein und Stahl über einem untergelegten weissen Papier Feuer schlägt, so erhält man in allen diesen Fällen kleine Theilchen von magnetischem Eisenoxyd, deren Aussehen in jeder Beziehung mit dem jener Eisentheilchen übereinstimmt, welche Tissandier mit einem Magnet aus dem atmosphärischen Staub herausgezogen hat und von denen er desshalb glaubt annehmen zu dürfen, dass sie in vorerwähnter Weise entstanden seien. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 331.*). Dr. *G. V.*

Wasserstoffhyperoxyd in den Pflanzensäften.

Es war ein aprioristischer Schluss, welcher Clermont veranlasste, der Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd in Pflanzensäften, besonders im Safte der Weinrebe, Tabak, Lattich und vielen Labiaten nachzuforschen. Da nemlich die Ozonisirung des zweiatomigen Sauerstoffs durch Spaltung seines Molecüls in Ozon (—) und Antozon (+) zu Stande kommt, da ferner dieses electropositive Antozon es ist, welches sich mit Wasser, $H^2\Theta$, zu Wasserstoffhyperoxyd, $H^2\Theta^2$, verbindet, und da drittens ein grosser Theil des von den Pflanzen ausgeathmeten Sauerstoffs negatives Ozon ist, so legte sich Clermont die Frage vor, was denn aus dem gleichzeitig mit Nothwendigkeit entstandenen Antozon geworden sei und beantwortete dieselbe dahin, dass es ohne Zweifel zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd verwendet worden sei. Seine Versuche mit den oben bezeichneten Pflanzensäften bestätigten diese Ansicht vollständig, da in ihnen allen die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd durch das gewöhnliche Schönbein'sche Reagens nachgewiesen wurde. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. p. 256.*).

Dr. *G. V.*

Verbrennungswärme der Oxalsäure.

Schon seit geraumer Zeit veröffentlicht der französische Chemiker Berthelot in den einschlägigen Fachzeitschriften eine Reihe wahrer Musterarbeiten aus dem Gebiete der Thermochemie. Ein Referat über dieselben an dieser Stelle ist in der Regel nicht thunlich, da die betreffenden Beweisführungen sich eben der Natur der Sache nach auf dem Felde mathematischer Formeln bewegen. Heute mögen einige we-

nige einer solchen Abhandlung entnommene Schlussfolgerungen über die Art dieser Arbeiten Andeutungen geben.

Wenn Kohlenoxydgas und Wasser zu Ameisensäure zusammentreten, so findet dabei ein Wärmeverbrauch statt, welcher 1,4 Wärmeeinheiten entspricht. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure ihrer Seits beträgt 69,9 Wärmeeinheiten oder Calorien. Die nächstliegenden höheren Homologen der Fettsäurereihe liefern Verbrennungswärmen, welche in einem ganz bestimmten Verhältniss zu ihrem steigenden Kohlenstoffgehalt stehen. So beträgt die Verbrennungswärme der Essigsäure 140 Calorien mehr, als die der Ameisensäure und diejenige der Buttersäure ist noch um beiläufig weitere 140 Calorien höher.

Wenn flüssige Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoffgas übergeht, so ist wegen der entgegengesetzten Wirkung der Aggregatformänderung der thermische Schlusseffect beinahe gleich Null, dagegen tritt bei der genannten Spaltung gasförmiger Ameisensäure eine der latenten Wärme nahezu gleiche Menge freier Wärme auf. Dessgleichen ist die Bildung des Sumpfgases bei der trocknen Destillation des ameisensauren Baryts von einer 54 Calorien entsprechenden Wärmeentwicklung begleitet. Zwischenstufen der Zersetzung der Ameisensäure in hoher Temperatur sind die Reductionsproducte Methylaldehyd und Holzgeist. Diese Umwandlungen zeigen zugleich, dass die Hauptschwierigkeit der organischen Synthese in der mit Wärmeabsorption verbundenen Herstellung der ersten einfachsten Verbindungen liegt, während hieraus die nach dem gewöhnlichen Gesetz mit Wärmeentwicklung vor sich gehenden anderweitigen Verbindungen mit relativer Leichtigkeit entspringen. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série. T. V. Juillet 1875. pag. 289.*)

Dr. *G. V.*

Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd.

Bekanntlich vereinigt sich CO leicht mit Chlor zu $COCl^2$, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff, was leicht zu verstehen ist, denn um die Bindung von CO und O zu bewirken, muss das Sauerstoffmolecül in Atome zerlegt werden. Ira Remsen und M. J. Southworth machten nun den Versuch, ob bei gewöhnlicher Temperatur CO durch Ozon in CO^2 verwandelt werde. Reines CO, vollkommen frei von CO^2 durch KOH und Kalkwasser, wurde in einen Kolben geleitet, und von der anderen Seite ein Strom

von Sauerstoff durch Kalilauge und Kalkwasser und dann durch eine zur Ozonbildung (Electrisirmaschine) dienende Röhre ebenfalls in den Kolben. Letzterer war mit einem dreimal durchbohrten Kork verschlossen, dessen letzterer Oeffnung eine Glasröhre eingefügt war, die das Gasgemisch und eventuell gebildete CO^2 in Kalkwasser leitete, es entstand jedoch keine Trübung. In einem zweiten Versuche wurde der Kolben durch zwei grosse Ballons ersetzt und diese wurden der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt, jedoch mit demselben Resultate. Kohlenoxyd wird also durch Ozon nicht oxydirt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1414.*).

C. J.

Schwefelflamme.

Es ist längst bekannt, dass die Strahlen, welche von der bei Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd entstehenden Flamme ausgehen, eine sehr energische chemische Wirkung äussern und daher in der Photographie nutzbar gemacht werden können. Die Vermuthung lag nahe, dass auch anderen blauen Flammen diese Eigenschaft zukomme und in der That fanden Riche und Bardy, dass die chemische Wirkung des Lichtes von im Sauerstoffgas verbrennenden Schwefel noch bedeutend intensiver ist als die oben erwähnte und sich zu ihr verhält wie 8 zu 7. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. p. 108. Août 1875.*). Dr. *G. V.*

Halbschwefelkohlenstoff.

Wenn Schwefelkohlenstoff längere Zeit dem Licht ausgesetzt wird, so entsteht darin ein braunrother flockiger Niederschlag in reichlicher Menge. Sidot filtrirte einen solchen zwei Monate lang belichteten Schwefelkohlenstoff von dem Niederschlag ab, und unterwarf das Filtrat vorsichtig der Destillation. Es blieb krystallisirter Schwefel zurück. Der braune auf dem Filter zurückgehaltene Niederschlag ergab die Zusammensetzung CS, es hatte also eine Spaltung stattgefunden nach der Gleichung: $CS^2 = S + CS$. Dieser letztere Halbschwefelkohlenstoff bildet getrocknet ein kastanienfarbiges, geschmack- und geruchloses Pulver; er ist von 1,66 spec. Gew., unlöslich in Wasser, Weingeist, Terpenthinöl und Benzin, wenig löslich in kochendem Aether und Schwefelkohlenstoff. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird er

nicht angegriffen, von kochender Salpetersäure, sowie von siedender Kalilauge dagegen aufgelöst. Auf 200° erhitzt zersetzt er sich in Schwefel, der abdestillirt, und Kohle, die zurückbleibt. Mit überschüssigem Schwefel erwärmt geht er wieder in gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff über. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 201. Sept. 1875.*). Dr. *G. V.*

Eine bequeme Darstellung von Sulfurylchlorid

fand P. Behrend auf. Er erhitzte reines Sulfuryloxychlorid, welches durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff erhalten war, in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Paraffinbade auf 170—180° und destillirte hierauf den Röhreninhalt aus dem Wasserbade ab. Hierbei ging eine beträchtliche Menge einer leichtflüssigen, wasserhellen und äusserst stechend riechenden Substanz über, die schon nach einmaligen Rectificiren constant bei 70° siedete und sich als $SO^2 Cl^2$ erwies. Die Zersetzung scheint demnach nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$2\,SO^2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} = SO^2\,Cl^2 + SO^2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1004.*). *C. J.*

Specifisches Gewicht der wässrigen Schwefelsäure.

Um sich absolut reine Schwefelsäure zu verschaffen, destillirte J. Kolb die gewöhnliche Säure von 66° B zur Abscheidung von Blei- und Eisensulfat, leitete in das verdünnte Destillat schweflige Säure, um salpetrige Verbindungen zu zerstören und die Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln. Letztere wurde durch HS entfernt und die so gereinigte Säure durch eine Reihe von Destillationen und Kochungen zum Maximum der Concentration gebracht, welches einem Gehalte der Flüssigkeit von 99,72 % HO, SO^3 entsprach. Um die Flüssigkeit vollständig in Monohydrat zu verwandeln, wurde etwas wasserfrei SO^3 darin aufgelöst und der Ueberschuss durch Erwärmen auf 200° wieder ausgetrieben. Das Product gab bei der Analyse einen Gehalt von 99,95 % HO, SO^3; das spec. Gew. war bei 0° = 1,857. Die so erhaltene Säure diente zur Herstellung der Mischungen mit verschiedenen Mengen Wassers, deren Dichtigkeit unter Anwendung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln und Correctionen bestimmt wurde. Aus den gemachten Versuchen wurde die Tabelle zusammengestellt.

Tabelle über die Säuregehalte der wässrigen Schwefelsäure bei 15° C.

		100 Gew.-Theile enthalten.				1 Liter enthält in Kilogramm.			
Grade nach B.	Dichte.	wasserfreie Säure.	HO, SO^3.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.	wasserfreie Säure.	HO, SO^3.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.
0	1,000	0 7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0 236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0.785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077

Grade nach B.	100 Gew.-Theile enthalten.					1 Liter enthalt in Kilogramm.			
	Dichte.	wasserfreie Säure.	HO, SO^3.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.	wasserfreie Säure.	HO, SO^3.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1.453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1.030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74.7	87,0	0,706	0.864	1.108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	52,6	80,0	93.3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56.0	68,6	87,8	102,4	0,894	1.095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1.447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1.711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2.065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1.838	2,137
63	1,774	68,7	84.1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,388	2,431
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,658	2,750

(*Chem. Centralbl. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. XIII. 1874. pag, 230.*
C. Sch.

Verbesserung in der Fabrikation der Schwefelsäure.

Sie besteht darin, dass man statt des heissen Wasserdampfes einen Sprühregen, sogenanntes pulverisirtes Wasser in die Bleikammern leitet, der dadurch hervorgebracht ist, dass man eine geringe Menge Wasserdampf unter zwei Atmosphären Druck aus einem engen Platinrohr durch kaltes Wasser streichen lässt. Der Vortheil zeigt sich in der Ersparung von Brennmaterial, so wie in dem Umstande, dass die Bleikammern mehr ausrichten, da sie bei der reducirten Temperatur in einer gegebenen Zeit eine grössere Menge von Säuredämpfen fassen können. (*The Pharmac. Journ. and. Transact. Third. Ser. No. 278. Octbr. 1875. p. 324.*).
Wp.

Pflanzenfermente.

C. Kossmann hat eine Reihe von Versuchen in Betreff der in den Baumknospen und jungen Pflanzenblättern enthaltenen Fermente angestellt und gefunden, dass in den verschiedensten Pflanzenarten ein Ferment existirt und durch einfaches Maceriren der zerquetschten Pflanzentheile mit Wasser in Lösung erhalten werden kann. Dieses Ferment ist fähig, den Rohrzucker in Glucose, Stärkekleister in Dextrin und Glucose, Digitalin endlich in Digitaliretin und Glucose umzusetzen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. p. 335.*). Dr. *G. V.*

Diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

Hierüber veröffentlicht v. Gorup-Besanez weitere Beobachtungen. Derartige Fermente wies Verfasser ausser in den Wickensaamen bisher nach in den Saamen von Cannabis sativa, von Linum usitatissimum und in der gekeimten Gerste und zwar im sogenannten gelben Darrmalze. Nachdem durch zahlreiche Versuche die energisch diastatisch und peptonbildende Wirkung des Wickenferments bewiesen war, wobei zum Nachweise der Wirkung präparirtes Fibrin aus Ochsen- und Schweineblut zur Verwendung kam, wurde versucht, ob das Wickenferment auch geronnenes Albumin unter Mitwirkung höchst verdünnter HCl in Lösung zu bringen und in Peptone zu verwandeln vermöge. Nach 24, besser nach 48 Stunden zeigten sich die Kanten der Eiweisswürfel (von einem hart gekochten Hühnerei) durchscheinend, und das Filtrat gab sämmtliche Peptonreactionen. Peptonlösungen färben sich mit etwas Kali- oder Natronlauge oder 1—2 Tropfen einer höchst verdünnten Kupfersulfatlösung deutlich und rein blassrosa, während Lösungen, welche noch unveränderte Eiweisskörper enthalten, dadurch violett, und wenn sie ausschliesslich nur solche enthalten, rein blau gefärbt werden.

Die $\text{Cu}\,\text{SO}^4$-Lösung muss aber so verdünnt sein, dass ihre Farbe erst wahrnehmbar wird, wenn man sie in einer Proberöhre von oben herab betrachtet.

Bei den Versuchen mit Hanf- und Leinsaamen wurden durch Fällung der Glycerinauszüge mit ätherhaltigem Alkohol Niederschläge erhalten, die in wässriger, so wie in glyceriniger Lösung diastatisch und peptonbildend wirkten.

Schon nach etwa einstündiger Einwirkung einiger Tropfen dieser Lösungen auf dünnen Stärkekleister bei mittlerer Zimmertemperatur konnte durch die Fehling'sche Lösung sowohl, wie durch die Gährungsprobe Traubenzucker nachgewiesen werden.

Versuche mit Lupinensaamen gaben negative Resultate, desgleichen solche mit Secale cornutum. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1510.*). *C. J.*

Alkoholische Gährung durch den Schimmelpilz, mucor racemosus.

Albert Fitz hat der entgegengesetzten Angabe Adolf Mayer's gegenüber nachgewiesen: „dass der Schimmel- und Gährungspilz, mucor racemosus, seinen Bedarf an Stickstoff dem Salpeter zu entnehmen vermag.“ Betreffs der Versuchsreihe verweise ich auf die Originalabhandlung. (*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1540.*). *C. J.*

Chemische und physiologische Fermente.

Man hat längst unterscheiden gelernt, zwischen organisirten lebenden Fermenten und solchen, welche nur aus einem stickstoffhaltigen nicht organisirten Körper bestehen. Letztere, ausser Stand sich zu vermehren, hat daher Dumas als nicht reproductible Fermente bezeichnet. Die gemeinschaftliche Benennung dieser beiden Klassen von Umsetzungsbeförderern kann auch in der That nur durch die ähnliche Wirkungsweise auf umsetzungsfähige Körper gerechtfertigt werden. Es ist im concreten Falle mitunter gar nicht leicht zu entscheiden, ob bei einer Umsetzung organisirte Fermente eine Rolle spielen oder nicht, und auch das Mikroskop vermag nicht immer die wünschenswerthe bestimmte Antwort zu geben. Man hat zwar beobachtet, dass das Wirkungsmaximum organisirter Fermente zwischen 25 und 40^0, dasjenige rein chemischer Fermente dagegen bei einer erheblich höheren Temperatur liegt, allein diese Entscheidung ist eine sehr vage.

Müntz ist es nun gelungen, in dem Chloroform einen Körper aufzufinden, welcher eine genaue Unterscheidung beider Gährungsvorgänge ermöglicht, indem dasselbe jede von Lebensvorgängen organisirter Fermente abhängige Gährung unbedingt

verhindert, auf die rein chemischen Umsetzungen und Spaltungen dagegen, mögen dieselben auch den ächten Gährungsvorgängen noch so ähnlich scheinen, keinerlei hemmenden Einfluss äussert.

So blieb mit $2\frac{1}{2}$ Procent Chloroform versetzte Milch vier Monate lang ungeronnen, frischer Harn mit 1 Procent Chloroformzusatz zwei Monate lang bei 25—30° aufbewahrt unterlag der ammoniakalischen Gährung nicht, in einer mit Kreide, Käse und etwas Chloroform versetzten Rohrzuckerlösung manifestirte sich nach vier Monaten noch keine Milchsäuregährung, Fleisch, Gallerte und Stärkekleister zeigten bei Gegenwart von Wasser und etwas Chloroform nach einem Vierteljahre trotz einer Temperatur von 30° noch keine Veränderung und die durch Bierhefe hervorgerufene alkoholische Zuckergährung wurde durch Dazwischenkunft von Chloroform sofort zum Stillstand gebracht. Dagegen wurde die Bildung von Glucose in gekeimter Gerste, von Blausäure aus bitteren Mandeln, von Glucose aus Stärkekleister durch Speichelferment, von Senföl im Senfsaamen, von Intervertzucker aus Rohrzucker mit Bierhefe durch einen Chloroformgehalt des zugesetzten Wassers nicht alterirt. Im letzteren Versuche war also nur die chemische, nicht aber die physiologische Wirkung der Hefe zur Geltung gekommen. Man hat somit im Chloroform ein vorzügliches Mittel zur Unterscheidung chemischer von physiologischen Gährungsvorgängen. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série. T. V. pag. 428. Juillet 1875.*).

Dr. *G. V.*

Verhalten der Pflanzen gegen gefärbte Nährflüssigkeiten.

Cauvet hat verschiedene monocotyledonische und dicotyledonische Pflanzen mit ihren Wurzeln in Flüssigkeiten gesetzt, welche mit dem Farbstoff der Cochenille, von Orseille, Campechenholz oder Safran tingirt waren. Alle ohne Ausnahme gingen in kürzerer oder längerer Zeit zu Grunde. In keinem Falle stieg der Farbstoff in der Pflanze über die äussere Benetzungslinie empor, häufig blieb er sogar bedeutend unter derselben zurück, sei es nun, dass die Farbstoffe von dem Protoplasma zurückgestossen oder in unlösliche Modificationen übergeführt werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 200. Sept. 1875.*). Dr. *G. V.*

Ventilation.

Man weiss schon längst, dass die gesundheitsschädliche Wirkung sogenannter verdorbener Luft in geschlossenen von vielen Menschen bewohnten Räumen weit weniger auf dem zu grossen Kohlensäuregehalt derselben, als auf gewissen gleichzeitig entstehenden flüchtigen, organischen Verbindungen beruht, welche, obgleich sie sich dem Geruchsorgan sehr bemerklich machen, bis jetzt nicht aufgefangen, isolirt und untersucht werden konnten. Aus eben diesem Grunde ist es unmöglich, den zulässigen Maximalgehalt einer Luft an solchen Stoffen direct zu bestimmen und die Ventilation hiernach entsprechend zu regeln. Nun hat aber Dr. De Chaumont gefunden, dass zwischen der Menge dieser flüchtigen Stoffe und dem Kohlensäuregehalt einer solchen verdorbenen Luft ein bestimmtes durch die gleichzeitige Entstehung bedingtes Verhältniss besteht. Sobald der Kohlensäure-Gehalt einer Luft in bewohnten Räumen die Kohlensäuremenge in der umgebenden äusseren Luft um mehr als 0,0002 des untersuchten Luftvolumens übersteigt, ist auch regelmässig die Menge der beigemengten schädlichen, organischen Exhalationen auf eine gesundheitsbedrohliche Höhe gestiegen. Da nun das von einem Erwachsenen per Stunde exspirirte Kohlensäurequantum genau genug bekannt ist, so konnte man berechnen, dass, um die Kohlensäure und eben damit ihre schlimmen Begleiter die vorerwähnte Zahl nicht erreichen zu lassen, in Spitälern und Kasernen per Stunde und per Kopf durchschnittlich 85 Cubikmeter reine Luft durch die Ventilation beschafft werden müssen; selbstverständlich wird man die Luftzufuhr zur Zeit von Epidemieen steigern. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série. T. V. p. 423. Juillet 1875.*)

Dr. *G. V.*

Auffindung und Bestimmung von Alaun im Brode.

Man nimmt nach Thresh 1250 Gran Brod aus der Mitte eines Laibes und verkohlt dasselbe im Platinschälchen. Der kohlige Rückstand wird mit conc. Salzsäure einige Minuten gekocht, dann fügt man etwa 100 C.C. Wasser hinzu, kocht nochmals und verdünnt schliesslich bis zu 150 C.C. Davon werden 120 C.C. abfiltrirt, die dann die Thonerde aus 1000 Gran Brod enthalten müssen. Zu dem Filtrat fügt man Ammoniak im schwachen Ueberschuss, kocht ein Paar Secunden und giesst nach einiger Zeit die Flüssigkeit von dem

Niederschlage ab, der nochmals mit heissem Wasser angerührt wird, welches man decantirt. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden auf ein Filter gegeben, um suspendirte Theilchen zu sammeln, das Filtrat giesst man weg. Jetzt fügt man dem halb ausgewaschenen Niederschlage etwa 16 Gran Aetzkali- oder Natron hinzu, erwärmt und lässt die Lösung durch dasselbe Filter gehen, das man zuvor benutzt hat und präcipitirt die Thonerde im Filtrat durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure und einen Ueberschuss von Essigsäure. Die Präcipitation wird durch Erhitzen befördert, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht. Das Gewicht der phosphorsauren Thonerde in Grammen, multiplicirt mit 400 giebt den Gehalt an Ammoniakalaun eines Pfundes Brod in Grammen. Handelt es sich um Kalialaun, so hat man mit 418,8 zu multipliciren.

Die Prüfung von Mehl geschieht in ganz gleicher Weise. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 254. May 1875. p. 885.*). *Wp.*

Der Alkohol in der Therapie

war Gegenstand eines Vortrags von Desguin im Congrès international des Sciences médicales. Die Schlussfolgerungen waren:

1) In der physiologischen Wirkung des Alkohols und der alkoholischen Getränke kann man zwei Phasen unterscheiden: die erste ist characterisirt durch Erregung des ganzen Nervensystems, sowohl des cerebro-spinalen als des Gangliensystems; die zweite durch Herunterdrückung aller Actionen des organischen und animalen Lebens.

2) Diese beiden Wirkungen stehen nicht im Widerspruche; die Physiologie zeigt, dass die zweite keine Consequenz der ersten ist. Alkohol ist also primitiv und in hohem Grade ein allgemeines Reizmittel.

3) In der ersten Periode seiner Anwendung beschleunigt der Alkohol die organischen Functionen und erhöht die Verbrennung, wird er später in grösseren Dosen oder häufiger gegeben, so lähmt er diese Functionen, vermindert die Verbrennung und wird dadurch ein Stoff erhaltendes, das Nahrungsbedürfniss verminderndes Mittel, ein Sparnahrungsmittel. Er erlangt diese Eigenschaften nur, wenn er dem Organismus den Stoffwechsel unmöglich gemacht hat: er lässt im Organismus die Stoffe sich ansammeln, welche ausgeworfen werden müssen und zur Ernährung nichts beitragen.

4) In therapeutischer Hinsicht muss diese letzte Wirkungsart durchaus verworfen werden; sie ist die Consequenz einer zum therapeutischen Zwecke hervorgebrachten Alkoholintoxication, die man therapeutischen Alkoholismus nennen kann.

5) Die erregende Wirkung des Alkohols ist die einzige, von welcher die Therapie Gebrauch machen kann und darf. Diese Wirkung findet in der Medicin zahlreiche Anwendungen in Fällen, in denen sich eine tiefe Verstimmung des Nervensystems ausspricht, in welchen es sich darum handelt, schnell und energisch Adynamismus, den das Leben des Kranken bedrohenden Kräfteverfall zu bekämpfen in gewissen typhösen Fiebern, bei bösartigen Pneumonien der Säufer und Greise, bei gewissen Hämorrhagien u. s. w.

6) Der Alkohol ist contraindicirt in eigentlichen Fiebern, denn wenn er Puls und Temperatur sinken lässt, wenn er die Harnabsonderung vermindert, so sind dieses Resultate der Einhemmung der Functionen; sie maskiren die organische Beschädigung, können der natürlichen Evolution entgegenarbeiten und die Resolution der Exsudate hindern. In einem Wort, sie bringen den Organismus in einen abnormen Zustand, der die Heilung der entzündlichen Zustände erschwert und verlangsamt. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools. No. 97. 1875.*). *R.*

Wirkung des Weingeists.

Der seither allgemein acceptirten von Liebig proclamirten Auffassung des Alkohols als eines sogenannten Respirationsnahrungsmittels stellen sich nach und nach immer mehr wissenschaftliche Bedenken und wissenschaftliche Autoritäten gegenüber.

Die Thatsachen, auf welche sich diese Veränderung der Anschauung stützt, sind in Kürze die folgenden. Verdünnter Weingeist, in irgend einer Form genossen, wird rasch und ohne Veränderung absorbirt und durch das Blut mit allen Geweben des Körpers in Berührung gebracht. Hier werden durch seine Gegenwart die molecularen und atomistischen Vorgänge, auf welchen die Ernährung und Secretion, also kurzweg der Stoffwechsel beruht, verzögert. Nicht allein verlangsamt seine Gegenwart die Ausscheidung von Abnutzungsstoffen, sondern sie verringert auch die nervöse Sensibilität, beeinträchtigt die Reizbarkeit der Muskeln und vermindert die Körpertemperatur. Endlich lässt sich nachweisen, dass

ein beträchtlicher Theil des genossenen Alkohols den Organismus unverändert wieder verlässt.

Unter diesen Umständen sind wir berechtigt, den Alkohol aus der Reihe der sogenannten Respirationsmittel zu streichen, um ihn den anästhetisirenden und sedativen Stoffen zuzuzählen. Wie aber kommt die letztgenannte Wirkung zu Stande? Ohne Zweifel hauptsächlich durch die starke Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser und Albumin. Indem den Blutkörperchen Wasser entzogen wird, werden dieselben etwas runzlich und geneigt, aneinander zu haften; zugleich erfährt ihre Fähigkeit, sich in den Lungen mit dem Sauerstoff der Luft zu beladen, eine Einschränkung. Auf der anderen Seite wird durch die Verwandtschaft zum Alkohol das Albumin in der Ausübung der Functionen beeinträchtigt, welche ihm beim Stoffwechsel zufallen. War schon längst dem Weingeist neben den plastischen eigentlichen nur die bescheidene Stelle eines sogenannten respiratorischen Nahrungsmittels angewiesen worden, so müssen wir nun denselben wohl oder übel vollends zum Genussmittel degradiren. (*The Pharmacist of Chicago. July 1875. Vol. VIII. No. 7. pag. 198.*). Dr. *G. V.*

Zur Kur der Trunksucht in Russland

hat man mit grossem Erfolge Herba Serpylli als von permanenter Wirkung angewandt. Tritt nach Jahren ein Rückfall ein, so genügt eine kurze Wiederholung der Kur. Man macht ein Infusum von 4,384 Dekag. Herb. Serpylli auf $^3/_4$ Liter Wasser und giebt dem Patienten am ersten Tage jede halbe Stunde eine Tasse voll, am nächsten Tage alle zwei Stunden, dann 4 bis 6 mal täglich bis zur Vollendung der Kur, die gewöhnlich 2 bis 3 Wochen dauert. Die Wirkungen sind zuerst Erbrechen, dann Durchfall, vermehrte Harnabsonderung, starke Transpiration, darauf guter Appetit mit Verlangen nach säuerlichen Getränken. Die Diät ist: leicht verdauliche Speisen und Limonade oder andere säuerliche Getränke. (*Farm. Tidskr. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 260.*). *R.*

Toxische Wirkungen der Gährungsalkohole.

Dujardin-Beaumetz und Audigé haben eine Reihe von Versuchen mit Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol angestellt, deren Resultate sie, wie folgt, zusammenfassen.

Die toxischen Eigenschaften der Gährungsalkohole folgen in so zu sagen mathematischer Weise ihrer atomistischen Zusammensetzung. Je höher das Atomgewicht, um so toxischer die Wirkung, sei es nun, dass die Einbringung durch den Magen oder subcutan erfolgt.

Bei ein und demselben Alkohol ist die Wirkung energischer, wenn er in den Magen, als wenn er unter die Haut gebracht wird. In letzterem Fall erhöht die Verdünnung des Alkohols mit einem indifferenten Vehikel, z. B. mit Glycerin, seine Giftigkeit.

Die toxischen Symptome scheinen qualitativ bei allen jenen Alkoholen die nemlichen zu sein. Mit dem Grade der Giftigkeit parallel läuft die Stärke der an den Eingeweiden zu beobachtenden Läsionen. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 296.*). Dr. *G. V.*

Eisengehalt des Organismus.

Die Arbeiten, welche Picard in dieser Richtung ausführte, beantworten die Fragen nach den Schwankungen des Eisengehalts im Blute, nach der Rolle, welche dieser Eisengehalt in physiologischer Hinsicht spielt, sowie nach etwa vorzugsweise eisenreichen einzelnen Organen.

Es zeigte sich, dass 100 C.C. Blut junger und wohlgenährter Thiere 0,092 g., von durch Alter oder sonst herabgekommenen Exemplaren, dagegen nur 0,041 g. Eisen enthalten. Zwischen diesen Grenzzahlen lagen alle Versuchsresultate.

Aus 100 C.C. des eisenreichsten Blutes entwickelten sich unter der Luftpumpe 27 C.C. Sauerstoff, aus der gleichen Menge des eisenärmsten hingegen nur 14 C.C. Die Menge Sauerstoff, welche ein Blut absorbiren kann oder seine Respirationscapacität steht also in directem Verhältniss zu seinem Eisengehalt.

Von allen Organen des Körpers endlich ist die Milz allein noch reicher an Eisen als das Blut. Die übrigen Körpertheile enthalten erheblich weniger von diesem Metall. (*Journ. de Pharmacie d' Anvers. Avril 1875.*). *Dr. G. V.*

Gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer organischer Säuren.

Ueber dies so vielfach behandelte Thema bringen E. von Meyer und H. Kolbe noch einige bemerkenswerthe Notizen. Zunächst zeigen die Verfasser, dass nicht, wie nach Neubauers Versuchen anzunehmen zu sein schien, die Menge der durch $C^7H^6O^3$ getödteten Hefezellen der dem Most zugefügten Menge Salicylsäure proportional ist, sondern dass eine solche Proportionalität nur innerhalb gewisser Grenzen statt hat.

Die der Salicylsäure homologe Kresotinsäure besitzt eben so starke gährungshemmende Kraft wie die Salicylsäure. Die Benzoësäure wirkt auch hemmend auf die Alkoholgährung, aber in viel geringerem Grade als die Salicylsäure.

Die Chlorsalicylsäure, aus der Salicylsäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid gewonnen, wirkt schwächer als diese, aber energischer als die Benzoësäure. Die mit der Kresotinsäure isomere Mandelsäure vermochte die Alkoholgährung nicht aufzuhalten. Ebenso verhielten sich Gallus- und Pyrogallussäure, Phtalsäure und Isophtalsäure. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 133.*). *C. J.*

Einfluss der Mercurpräparate auf den Reichthum des Blutes an rothen und weissen Blutkörperchen.

Aus den Resultaten der Zählung rother und weisser Blutkörperchen, welche Wilbonchewitsch vornahm, nachdem er syphilitische Kranke mit Sublimat oder Protojodurat behandelt hatte, scheint hervorzugehen, dass das Quecksilber eine Zeit lang Zunahme, nach längerem, zweiwöchentlichem Gebrauche aber eine Abnahme der Zahl der rothen Blutkörperchen bewirke und also schliesslich zur Oligokythaemie führe. Selten grosse Dosen vermindern die Zahl der rothen Blutkörperchen. (*Brown-Séquard's Archiv 1874. Centralbl. f. Chirurg. 1874. 38. Med. chirg. Rundschau XVI. [Neue Folge. VI.] Jahrg. pag. 253.*). *C. Sch.*

Die toxischen Wirkungen der Maucônarinde.

Nach Claude Bernard kommt die Rinde in den Handel als platte unregelmässige Stücke von braunröthlicher Farbe und unebener Oberfläche. Sie ist hart, faserig, ohne Geruch,

reizt zum heftigen Niessen und stammt von Erythrophloeum guinense (Leguminosen, Caesalpineen, Dimorphandreen) einem Baume mit geradem cylindrischem Stamm von 30 Met. Höhe und bis zu 2 Met. Durchmesser, der von den Eingebornen Tali genannt wird und im tropischen Afrika wächst. Der wirksame Stoff, ein krystallisirbares Alkaloïd, dient zur Vergiftung der Pfeile und zur Verbrecherprobe, verursacht bei Katzen und Meerschweinchen subcutan injicirt Verlangsamung und schliesslichen Stillstand des Herzens. Atropin als Gegenmittel ist wirkungslos. (*Gaz. hebd. No. 21. Lancet. Vol. I. No. 23. 1875. Acad. des sciences. 10. Mai 1875. Aerztl. Intellig.-Bl. Jahrg. XXII. p. 288.*). *C. Sch.*

Vergiftung von 4 Personen durch Cichorienkaffee,

berichtet Clouet ausführlich. Die Cichorienwurzeln waren leichtsinnigerweise mit Bilsenkrautwurzeln vermischt, gesammelt und zubereitet worden. (*Repert. de Pharmacie. No. 16. Août 1875.*). *Bl.*

Gegengift für Strychnin.

Auf Grund einer Reihe von an Hunden angestellten Versuchen glaubt Dr. Valenta den Monobromcampher als sicheres Gegenmittel bei Strychninvergiftungen betrachten zu müssen. Er empfiehlt denselben bei Menschen in Starrkrampffällen in Tagesdosen von 4 bis 6 g., in verdünntem Weingeist gelöst anzuwenden. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 364.*). Dr. *G. V.*

Sauerstoffinjectionen bei Phosphorvergiftungen.

Thiernesse und Casse haben die von ihnen, sowie von Rommelaere aufgestellte Behauptung, dass die rettende Wirkung des Terpenthinöls bei Phosphorvergiftungen nur auf dem darin gebundenen Sauerstoff basire, experimentell zu erhärten gesucht. Zu diesem Zweck wurde reiner Sauerstoff in einer Menge bis zu 500 C.C. direct aber sehr langsam in die Adern der mit Phosphor vergifteten Versuchsthiere gepumpt und damit fast jedesmal das Thier gerettet, sei es nun, dass der Phosphor sich überhaupt nicht auf Kosten des Sauerstoffs der Blutkügelchen, sondern durch den eingeführten

oxydirte, oder dass der den Blutkügelchen doch entzogene sofort wieder durch den künstlich hinzugebrachten ersetzt wurde. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 362.*). Dr. *G. V.*

Einfluss der Solaneengifte auf Nagethiere und Beutelthiere.

Wie fortgesetzte Versuche von Heckel gezeigt haben, ertragen Kaninchen, Ratten und Känguruh's eine förmliche Fütterung mit den Blättern von Atropa Belladonna, Hyoscyamus niger und Datura Stramonium ohne jede ernstere Störung ihres Wohlbefindens. Aeltere Thiere bedürfen zur völligen Angewöhnung eine Woche, bei jungen Individuen findet dieselbe sogleich statt.

Heckel schliesst hieraus, dass bei solchen Thieren die giftigen Alkaloïde der Solaneen in der Blutbahn umgeändert werden, bevor sie eine Wirkung äussern können. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 269.*). Dr. *G. V.*

Thierische Wärme.

Den Erzeugungsherd der thierischen Wärme hat man früher bald in den Lungen, bald in den Haargefässen oder auch im Muskelgewebe gesucht. Heute weiss man, dass in allen Geweben Wärme erzeugt wird, allein nicht mit derselben Intensität. Eine Cardinalfrage bei den näheren Untersuchungen über diesen Punkt ist die, ob das venöse oder arterielle Blut wärmer sei. Versuche, welche Cl. Bernard an Hunden mit Hülfe besonders construirter Sonden anstellte, ergaben, dass die Temperatur in der Cruralarterie stets etwas höher war, als in der Cruralvene. Soweit die Sonde in der Arterie nach oben oder nach unten geschoben wurde, zeigte sich nicht die leiseste Temperaturänderung, anders hingegen in der Vene. Je weiter man nach dem Ursprung der Vene dringt, um so niederer die Temperatur, je weiter man in den Rumpf hineingeht, um so höher. Das Temperaturmaximum wurde in der Nähe des Diaphragma gefunden und überragte an dieser Stelle die Temperatur des arteriellen Blutes erheblich. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 294.*). Dr. *G. V.*

Die Methode der Fleischconservirung von Metge und Vuibert

ist in England patentirt worden. Sie besteht in Folgendem: Das Thier wird mit einem Schlage getödtet, wenn alles Blut ausgelaufen ist, abgehäutet und ausgenommen. Dann wird das ganze Thier in eine Mischung von 72 proc. Alkohol mit 1 Procent Carbolsäure gebracht, wieder herausgeholt und, wenn trocken, in eine concentrirte alkoholische Zuckerlösung gelegt. Darauf wird es zerschnitten und in Gefässe gebracht, die mit reinem geschmolzenen Fett aufgefüllt werden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 275.*). *R.*

Die Mittel gegen Verbrennungen und Verbrühungen

haben den Zweck, die Luft völlig abzuschliessen, indem sie schnell trocknen und eine möglichst nachgiebige Haut bilden. Am meisten sind im Gebrauch das Linimentum calcis, Collodium, Buck's Mixtur (Pulver von Gummi arabicum 1,1692 Hectog., Pulver von Traganth 0,5846 Hectog., Melasse 5,8464 Hectog., so viel siedendes Wasser, um eine Mixtur von Honigconsistenz zu bilden) und das Bleiweissliniment.

Rice giebt folgende Vorschrift zu einem solchen Mittel, das allen Anforderungen entspricht. 4,3848 Hectog. bester weisser Leim werden in kleine Stücke zerbrochen und in 1 Liter kaltem Wasser erweicht. Dann wird im Wasserbade gelöst, 0,5846 Hectog. Glycerin und 21,924 g. Carbolsäure zugefügt und im Wasserbade erwärmt, bis an der Oberfläche sich eine glänzende, zähe Haut zu bilden beginnt. Beim Erkalten erstarrt die Mixtur zu einer elastischen Masse, die vor dem Gebrauche auf dem Wasserbade flüssig gemacht wird. Ihre Anwendung geschieht mittelst eines breiten Pinsels, und bildet sie in etwa 2 Minuten eine glänzende, glatte, biegsame und fast transparente Haut.

Die Aufbewahrung geschieht in Steingut- oder irdenen Töpfen, die mit dem Boden nach oben hingestellt werden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 337 seq.*). *R.*

Eiweissgehalt in der Frauen- und Kuhmilch.

M. Nencki fand bei der Analyse der Frauenmilch im Mittel von 8 Analysen 2,58 % Eiweiss, in der Kuhmilch im

Mittel von 4 Analysen 3,50 %, also 1 % Eiweiss mehr als in der Frauenmilch. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII. 1046.*).
C. J.

Einfluss der Alkalien auf die Zusammensetzung des Blutes.

Um den Einfluss stärkerer Blutalkalescenz auf den Organismus zu untersuchen, gab Z. Pussier Menschen und Thieren längere Zeit grosse Dosen Natriumbicarbonat und will bei Gesunden eine Hebung der Constitution, Vermehrung der rothen Blutkörper, der Körperwärme und des Gewichts gesehen haben, während durch diese lebhafte Steigung des Stoffwechsels andererseits beim Vorhandensein pathologischer Processe diese bei energischer Darreichung von Bicarbonaten gesteigert werden sollen. (*Académie des sciences, séance du 3. Mai 75. Gaz. hebd. 1875. No. 20. Med. chir. Rundschau XVI.* [*Neue Folge. VI.*] *Jahrg. 3. pag. 533.*)
C. Sch.

Glycogen und Glycocoll im Muskelgewebe der Pecten irradians.

H. Chittenden gewann durch Ausziehen des Mittelmuskels der Kammuschel (Pecten irradians) mit kaltem Wasser eine milchige Flüssigkeit von schwach saurer Reaction. Hat man durch Kochen — mit oder ohne Essigsäure — den starken Eiweissgehalt entfernt, so bleibt die Flüssigkeit doch trübe. Nach Zusatz von dem 3—4 fachen Quantum Alkohol erfolgt eine weitere, weisse Fällung, die sich als Glycogen in allen Beziehungen erkennen liess. Aus dem concentrirten alkoholischen Filtrat werden durch Bleiacetat unorganische Salze gefällt, aus dem durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrat von den letzteren krystallisirt Glycocoll. Der Gehalt an Glycogen für 100 Theile wurde gefunden zu 1,48—2,43, der an Glycocoll zu 0,39—0,71. Der gesammte Stickstoff der bei 100° getrockneten Substanz zu 11,35 und 11,37. Wir lassen noch die Resultate zweier Gesammtanalysen folgen:

	I.	II.
Wasser	79,60	80,25
Feste Theile	20,40	19,75

	I.	II.
Asche	1,26	1,22
Stickstoffh. Substanzen (N × 6,4)	15,68	15,04
Aetherextract	0,33	0,24
Stickstofffreie Substanzen als Differenz	3,13	3,25

(*Ann. Chem. u. Ph. 178. 2, 3. 266.*). *C. E.*

Einwirkung des Wassers auf Harnsäure.

Aus den Resultaten einer von Magnier de La Source ausgeführten Arbeit erhellt, dass der Löslichkeitscoëfficient der Harnsäure in Wasser veränderlich, und zwar um so höher ist, je verdünnter die Lösung. Dieses Anwachsen des Löslichkeitscoëfficienten scheint veranlasst zunächst durch die Bildung eines leichter löslichen Hydrates, das sich später in Harnstoff und Dialursäure spaltet, welche durch die Unlöslichkeit ihres Kalisalzes und dessen Uebergang in isoalloxansaures Kalium wohl characterisirt ist. Die erwähnte Dissociation wird durch den Einfluss der Wärme erheblich beschleunigt, besonders wenn Kali zugegen ist. Mit Rücksicht auf die Neigung der Dialurate, den Sauerstoff der Luft zu fixiren und in Isoalloxanate oder Alloxanate überzugehen, müssen die betreffenden Arbeiten unter Luftabschluss ausgeführt werden, da man sonst schliesslich nur Harnstoff und Oxalsäure erhält. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Nouvelle Série. T. XXIII. pag. 483. 1875.*). Dr. *G. V.*

Harnbestandtheil nach Chloralinjectionen.

Führt man fremde Substanzen in den thierischen Organismus ein, so können dieselben nach Liebreich in dreifach verschiedener Weise wieder daraus abgeschieden werden.

Entweder durchwandern dieselben die Blutbahn unverändert und treten als solche wieder im Harn auf, wie Acetamid, Kreatin u. A.

Andere dieser Körper werden jedoch zersetzt und man begegnet ihren Zersetzungsproducten im Blut, Speichel und Harn. So liefern Leucin und Glycocoll den Harnstoff.

Die Angehörigen der dritten Gruppe endlich verbinden sich chemisch mit einem Product des Organismus und gelangen

in dieser Gestalt in den Harn. Der Typus dieser Klasse ist die Benzoësäure, welche mit dem Glycocoll zusammentritt und so als Hippursäure eliminirt wird.

Zu welcher dieser drei Abtheilungen wird man das Chloral zu rechnen haben? Nach der Theorie Liebreichs freilich zu der zweiten, allein es ist aber noch nie gelungen, was sich neben Ameisensäure aus dem Chloral bilden soll, in den thierischen Flüssigkeiten nachzuweisen. Dagegen ist es einer Chemikerin, Frln. Tomascewicz, gelungen, wenigstens geringe Mengen unzersetzten Chlorals im Harn aufzufinden. Allein es kann uns dieses noch nicht berechtigen, das Chloral der ersten der genannten Gruppen zuzuweisen, denn neuerdings hat Pfaundler gefunden, dass nach Genuss oder Injection von Chloral im Harn eine eigenthümliche Säure enthalten ist, welche krystallisirt werden kann und deren Zusammensetzung der Formel $C^7 H^{12} Cl^{12} O^6$ entspricht.

Diese Urochloralsäure besitzt ein starkes Linksdrehungsvermögen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, dagegen fast gar nicht in reinem Aether. Sie röthet energisch Lackmus, treibt Essigsäure aus deren Salzen aus, zersetzt die Carbonate unter Aufbrausen und entfärbt Indiglösung. Mit den Basen bildet sie zum Theil krystallisirt erhaltene Salze, welche sich in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol lösen.

Unter diesen Umständen werden wir das Chloral zu jener dritten Gruppe von Körpern zu zählen haben, als deren Typus uns die Benzoësäure erschien. Wie bei dieser die Hippursäure, so sehen wir nach Chloraleinführung die Urochloralsäure im Harn auftreten. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Nouv. Série. T. XXIII. pag. 406. 1875.*).

Dr. *G. V.*

Zur Verfälschung des schwarzen Pfeffers

dienen jetzt in Deutschland in grossen Mengen die Eicheln. Diese werden zu kleinen Kugeln verarbeitet, angemessen gefärbt und mit dem Pfeffer gemengt. Das Geschäft ist ganz dazu geeignet, einen guten Aufschwung zu nehmen und den Betrügern überall da eine gute Einnahme zu gewähren, wo Billigkeit der Hauptgesichtspunkt bei dergleichen Einkäufen ist. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 336.*).

R.

C. Bücherschau.

Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie von Karl Vierordt, Professor der Physiologie in Tübingen. 1876.

Unter diesem Titel ist von genanntem Verfasser eine Reihe von sorgfältigen und für die bezeichneten Fächer werthvollen Untersuchungen veröffentlicht.

Die erste Abtheilung beschäftigt sich mit der Absorption des Farbstoffes des braunen Zuckersyrups durch Knochenkohle der Art, dass durch quantitative Spectralanalyse der Farbstoffgehalt des Syrups vor und nach der Einwirkung der Kohle bestimmt und daraus ein Maass der entfärbenden Kraft der Kohle gewonnen wurde. Die Resultate der zahlreichen Versuche ergaben so geringe Abweichungen unter einander, dass bestimmte Gesetze der Absorption der Knochenkohle daraus abgeleitet werden konnten.

Die zweite Abtheilung beschreibt die Aufnahme von Farbstoffen aus Lösungen durch andere feste Körper und zwar aus gelösten Anilinfarben durch Gallertblättchen, Papier, Goldschlägerhaut und Gallertgelée, wobei die Spectralanalyse nicht allein auf die Flüssigkeit vor und nach der Imbibition, sondern auch auf die gefärbten in diesen Fällen durchsichtigen oder durchscheinenden festen Körper angewendet wurde.

Die dritte Abtheilung physiologischen und pathologischen Inhaltes behandelt Untersuchungen von thierischen Geweben, Blut, Gallenpigmenten, Harn und andern Stoffen.

Die vierte Abtheilung endlich ist der Technik und Methodik dieser Art der Spectralanalyse gewidmet. Zunächst entwickelt sie die verschiedenen Arten der graphischen Darstellung der Spectren durch Curven. Diese Curven bieten ein Bild der Lichtintensität der durch absorbirende Medien erzeugten Spectren in allen Punkten ihrer horizontalen Ausdehnung im Vergleich zu den ungetrübten Spectren der angewendeten Lichtquelle (des Sonnenlichtes oder der Petroleumflamme). Diese Darstellungsweise hat vor der kostspieligen und schwierigen, richtigen Ausführung der Absorptionsspectren in Farbendruck für den Sachkundigen noch den Vorzug grösserer Anschaulichkeit der eigentlichen Beschaffenheit der Spectren, sobald sie nemlich wirklich wie hier auf quantitativer photometrischer Messung beruht, und nicht, wie schon mehrfach durch andre Forscher versucht, durch Schätzung mittelst Augenmaasses gewonnen wurde.

Die Untersuchungsmethode des Herrn Professors Vierordt beruht nemlich auf Photometrie der Spectren und ist in dieser Weise, als seine Erfindung vor drei Jahren in seinem Werke: „Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse“ veröffentlicht worden. Die Kenntniss des letztern ist zum Verständniss des seinem Inhalte nach in Kürze beschriebenen Werkes nothwendig und möge in Folgendem kurz zu geben versucht werden.

Wenn sie sich quantitative Analyse nennt, so ist dies nicht in dem Sinne einer chemischen Gewichtsanalyse zu verstehen. Sie verdient aber diesen Namen mit Recht als eine scharfe Vergleichsanalyse mit auf dieselbe Weise geprüften Körpern von bekanntem Farbstoffgehalte. Ist diese Farbe kein eigentliches Pigment, sondern eine vom Körper unzertrennliche Eigenschaft (z. B. die blaue Farbe des Kupfervitriols), so führt die beobachtete Farbenintensität zu dem Gewichte, der eigentlichen Menge des färbenden Stoffes. Bei den Pigmenten aber, deren wenige bisher rein dargestellt werden konnten, die Gewichtsanalyse uns daher aus diesem Grunde in Stich lässt, ermöglicht die Photometrie des Absorptionsspectrums eines Körpers den genauen Vergleich mit einem vorher normirten gleichen Körper von relativ bekanntem Farbstoffgehalte (z. B. der Lösung des blauen Pigmentes aus einer bekannten Menge Indigo).

Es liegen also bei diesen Untersuchungen bestimmte, bekannte Normalkörper als Vergleichsobjecte zu Grunde, deren Beschaffenheit bei fortschreitender Concentration Herr Professor Vierordt als Ergebniss sowohl zahlreicher, mühsamer Versuche als auch der Berechnung tabellarisch zusammengestellt hat, wobei Versuche und Berechnungen sich übereinstimmend begegneten.

Die Einrichtung des Apparates, durch welchen diese Beobachtungen ermöglicht, betrifft wesentlich das Spaltrohr. Die Regulirung des genau vertical und durch den Mittelpunkt des Kreises gehenden Spaltes geschieht durch zwei von einander unabhängige, den Spalt in zwei gleiche Hälften theilende, horizontal verschiebbare Gravesand'sche Schneiden, eine obere, eine untere. Die Bewegung jeder derselben bewirkt eine besondere Mikrometerschraube mit einer auf ihrer Peripherie in 100 Theile getheilten Trommel, aus deren Stellung die Breite des Spaltes genau ersichtlich ist. Die sorgfältige Ausführung und unveränderte Instandhaltung dieses Theiles des Apparates ist von der grössten Wichtigkeit. Eine andere Vorrichtung zur Abblendung des Spectrums bis auf einen beliebigen Theil seiner horizontalen Ausdehnung besteht in einem hinter dem Oculare des Fernrohres befindlichen horizontal verschiebbaren Schieber mit verstellbarer, genau der Richtung der Fraunhoferschen Linien entsprechender Spaltöffnung, durch welche einzelne Farben des Spectrums getrennt beobachtet werden können.

Bei der Untersuchung wird der zu prüfende Körper vor die untere Spalthälfte gebracht, während die obere Hälfte derselben Lichtquelle, welche den Körper durchscheint, frei zugänglich bleibt. Bei gleicher Oeffnung beider Spalthälften erscheint das Spectrum in eine obere hellere und eine untere durch Absorption verdunkelte Hälfte getheilt. Nun handelt es sich darum, die obere Spalthälfte so weit zu verengen, bis die beiden Hälften des Gesammtspectrums oder durch Abblenden besondern Theiles desselben dem Auge ganz gleiche Lichtintensitäten darbieten. Sobald dieses erreicht, ist an der Stellung der Trommel der obern Spalthälfte abzulesen, um wie viel der Spalt dort verengt werden musste, oder, da die Lichtmenge paralleler Strahlenbündel aus einer Lichtquelle dem Querschnitte derselben proportional ist, um wie viel die Lichtintensität vermindert werden musste, um der des Absorptionsspectrums gleich zu werden. Diese Lichtmenge ist folglich der durch das zu untersuchende Medium absorbirten gleich. Ist nun dasselbe Verhalten an demselben Medium von bekanntem Farbstoffgehalte ein für allemal festgestellt, so bietet also in fraglichen Fällen die Photometrie der Absorption im Spectrum ein Maass für den Gehalt an Farbstoff.

Diese Untersuchungen und Vorrichtungen erfordern ein gutes und grösseres Spectroscop und manche andere unentbehrliche Hülfsapparate,

betreffs deren Einrichtung und Verwendung auf die beschriebenen Werke selber verwiesen werden muss.

Fast alle Zweige der Naturwissenschaften haben die Spectralanalyse in ihren Dienst gezogen und stätig häuften sich Material und Hülfsmittel derselben, um sie immer mehr zu einem selbstständigen Zweige der Forschung zu erheben.

Jena, Mai 1876. Dr. *Ch. Gaenge.*

The Relations of Pharmacists, Physicians and Nostrums.

Unter diesem Titel ist bei Merrihew & Son in Philadelphia eine kleine Brochüre von Fr. Hoffmann erschienen, welche auf gewisse pharmaceutische Verhältnisse in Amerika ein zwar helles, aber nicht glänzendes Licht wirft. Immer mehr sucht sich dort der Specialitätenkramer, der Lieferant fertiger Patentarzneien, sog. Nostrums zwischen Arzt und Apotheker zu drängen und zwar zum grossen Schaden des letzteren. Das kleine Schriftchen, nachdem es die Misslichkeit dieses Umstandes erörtert hat, schliesst mit dem Wunsche, dass man sich doch einmal in der Union entschliessen sollte, irgend einen Nachweis der Qualification solcher Personen zu verlangen, welche eine so wichtige Sache, wie sie die Fabrikation von Heilmitteln und Arzneimitteln unzweifelhaft ist, öffentlich und geschäftsmässig betreiben.

Heidelberg, im April 1876. Dr. *G. Vulpius.*

New Remedies, a monthly Journal of Materic Medica, Pharmacy und Therapeutics.

Unter diesem Titel erscheint seit einigen Jahren in New-York ein medicinisch-pharmaceutisches Fachblatt, welches nach Reichhaltigkeit des Inhaltes zu den besten seiner Art gehört. Jedes Monatsheft bringt in drei durch den Titel angedeuteten Abtheilungen eine reiche Fülle von interessanten meist kürzeren Mittheilungen aus den betreffenden Gebieten, entnommen der englischen, französischen und deutschen periodischen Fachliteratur. In dem vor uns liegenden Januarheft finden wir neben Abhandlungen über indische Arzneipflanzen, Cardamomen-, neue in den Handel kommende Oele, neue Alkaloïde und einige Verfälschungen zahlreiche Aufsätze und Notizen über Bicarbonate in Mineralwässern, Löslichkeitsverhältnisse, Seifenanalyse, Gelsemium, Eserin, Amylnitrit und vieles Andere. Ueberall begegnen wir dem eminenten Geschick des Amerikaners, jeden neuen wissenschaftlichen Fund sofort der Praxis dienstbar zu machen. Eine angehängte internationale Bücherschau erhält den gewissenhaften Leser des zwei Druckbogen in Quart starken Heftes auch in dieser Richtung auf dem Laufenden.

Heidelberg, im April 1876. Dr. *G. Vulpius.*

Druckverbesserung.

In dem Aufsatze von C. Schneider in Sprottau Bd. 8. S. 523, letzte Zeile muss nach „Reihen selbst“ noch hinzugefügt werden „mehr merkantilische Auffassung des Berufes und darin.“

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Pararabin, ein neues Kohlehydrat.

Von E. Reichardt in Jena.

Ueber die Verdaulichkeit oder Unverdaulichkeit der Cellulose sind so viele Arbeiten erschienen, bald von Chemikern, bald von Physiologen, dass das Studium der betreffenden Literatur keineswegs zu dem angenehmen zu zählen ist. Sichtet man jedoch, so findet man alsbald, dass unter der Cellulose oft sehr verschiedene Substanzen verstanden wurden, ganz abgesehen von der hier und da auch sich findenden Verwechselung mit dem eigentlichen Pflanzengewebe.

Cellulose ist nach chemischer Definition der unlöslich rückbleibende, verbrennliche Theil des Pflanzengewebes, welcher die Formel $C^6 H^{20} O^5$ ergiebt. Die näher zu bezeichnende Unlöslichkeit bezieht sich auf das Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Aether und ätherische Oele, verdünnte Säuren und Alkalien. Bei letzteren wird es selbstverständlich auf die Concentration ankommen, und, um eine allgemeine Grundlage festzuhalten, hat man Säuren, wie Alkali, Schwefelsäure und Natron, von einem Gehalte von 5 Proc. fast durchgehends angenommen. Würden stärkere oder schwächere Lösungen dieser Agentien gewählt werden, so würden ebenso andere Verhältnisse für die Gewinnung der Cellulose walten und darin liegt sicher mit die Ursache der so verschiedenen Auffassungen über den Grad der etwaigen Verdaulichkeit. Man kann wohl annehmen, dass ein Gewebe, welches solchen

Säuren und solchem Alkali Widerstand leistet, auch von den Verdauungssäften nicht verarbeitet werden kann.

Scheibler*) bewies nun bei den vielfachen Untersuchungen der Zuckerrüben, dass die von Fremy als Metapectinsäure geschilderte gallertgebende Substanz, dem Pflanzengewebe durch Alkali entziehbar, nichts als ein Kohlehydrat sei, welches sogar bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure einen sehr gut krystallisirbaren Zucker giebt von der Formel $C^6 H^{12} O^6$. Scheibler fand ferner, dass die ganz gleiche Eigenschaft dem arabischen Gummi zukomme und nannte nunmehr die Metapectinsäure von Fremy Arabinsäure, den daraus darstellbaren, krystallisirbaren Zucker Arabinose.

Die Arabinsäure wird nach Scheibler, völlig der Methode von Fremy entsprechend, aus den ausgepressten Rübenrückständen durch Behandlung mit Kalkmilch als arabinsaurer Kalk in Lösung gebracht, hierauf der Kalk durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und dann die Arabinsäure durch Alkohol in Gallertform gefällt. (S. d. Abhandl.)

Bei der sehr unklaren Stellung der Pectinkörper war diese Nachweisung Scheiblers von grösster Bedeutung; einmal war die namentlich diese Gruppe vertretende Metapectinsäure nunmehr als Kohlehydrat erwiesen und zwar als zuckergebendes, sodann war aber dadurch auch der Verdauungswerth dieser durch Alkali dem Pflanzengewebe entziehbaren Substanzen erwiesen, da das Verhalten der Kohlehydrate in dieser Beziehung längst bekannt ist.

Umgekehrt war es wohl nun nothwendig, auch die Einwirkung der verdünnten Säuren auf das Pflanzengewebe zu prüfen, um auch den dadurch in Lösung zu bringenden Stoffen näher zu treten. Ich beauftragte damit meinen damaligen Assistenten Dr. Kayser, jetzt in Nürnberg, und später den Nachfolger desselben, Dr. Hertz. Aus den

---

*) Berichte der chem. Gesellsch. I, 59 u. VI, 612. Arch. d. Pharm. 203, 73.

Arbeiten beider können vorläufig folgende Resultate geboten werden:

Zunächst wurde gleichfalls Zellgewebe der Zuckerrübe durch Auspressen des Saftes dargestellt, mit Alkohol wiederholt behandelt, um namentlich auch die letzten Reste Zucker zu entfernen und hierauf die *Arabinsäure Scheiblers* durch Einwirkung von stark verdünntem Alkali (Natronlauge) gelöst. Man kann diese Lauge der Kalkmilch vollständig substituiren; die, nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Alkohol gefällte Arabinsäure besass alle von *Scheibler* bemerkten Eigenthümlichkeiten. Das so von Arabinsäure befreite Zellgewebe wurde nunmehr mit stark verdünnter (1 Proc. haltend) Salzsäure behandelt und nach mehrstündiger Einwirkung zuletzt einmal bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit getrennt und mit starkem Alkohol versetzt. Hierdurch entstand wiederum ein dick gallertartiger Niederschlag, der auf ein Filter gebracht ebenso wie die Arabinsäure Froschlaich ähnlich aussah. Diese Gallerte wurde so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis keine Säure im Filtrate mehr nachweisbar war, was meist längere Zeit beanspruchte. Nach dem folgenden Trocknen wurde eine leicht zerreibliche Masse erhalten, um jedoch aschenfreie oder vielmehr möglichst freie Substanz zu erhalten, wurde die Lösung in Alkali und Fällung durch Alkohol mehrfach wiederholt und endlich ein Product gewonnen, welches immer noch 1,81 Proc. Asche enthielt; letztere bestand aus Eisenoxyd und Spuren von Gyps. Nach dem Trocknen bei 80° C. wurde die Elementaranalyse ausgeführt und bei der Berechnung die Asche in Abzug gebracht.

I. 0,248 g. gaben 0,373 g. CO^2 u. 0,1415 H^2O = 0,10173 g. C = 41,77 Proc. und 0,01572 g. H = 6,45 Proc.

II. 0,276 g. gaben 0,403 g. CO^2 u. 0,152 g. H^2O = 0,1099 g. C = 41,65 Proc. und 0,0170 H = 6,21 Proc.

III. 0,268 g. gaben 0,4025 g. CO^2 u. 0,153 g. H^2O = 0,1989 g. C = 41,90 Proc. und 0,0171 g. H = 6,47 Proc.

	$C^{12}H^{22}O^{11}$	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C =	42,10	41,77	41,65	41,90
H =	6,43	6,45	6,21	6,46
O =	51,47	51,78	52,14	51,64
	100,00			

Die Verbrennung geschah stets im Sauerstoffstrom. Scheibler fand für die Arabinsäure genau dieselbe Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$, wesshalb, auch nach dem weiteren Verhalten, dieser Substanz der Name Pararabin beigelegt wurde.

Das Pararabin quillt mit Wasser zu einer Gallerte auf. Zusatz von wenig Säure und etwas Erwärmen bewirkt sehr bald völlige Lösung, nur lange schon getrocknetes Pararabin gebraucht auch längere Zeit. Die Lösung in Säuren wird durch Alkali, Ammoniak oder Natron, gallertartig gefällt, vollständig und rasch aber namentlich durch Alkohol. Alkalische Kupferlösung wird durch Pararabin nicht reducirt; dagegen bewirken sowohl Barytsalze, wie Bleisalze, auch Kalkwasser flockige Fällung. Wirkt Alkali — Natron oder Kali — längere Zeit auf Pararabin ein und namentlich in der Wärme, so löst sich endlich Alles auf und tritt dann durch Zusatz von Säure keine Fällung mehr ein, wohl aber durch Alkohol wiederum Abscheidung von Gallerte.

Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, bewirken nicht den Uebergang von Pararabin in Zucker (wie bei Arabinsäure), hat dagegen Alkali die obige Umänderung herbeigeführt, so gelingt, wie später gezeigt werden soll, dies sehr leicht.

Verhalten bei höherer Temperatur.

0,3495 g. des bei 80° C. getrockneten Pararabins verloren bei 100° C. 0,023 g. H^2O = 6,70 Proc., bei 110° C. noch weitere 0,020 g. = 5,82 Proc. und endlich bei 120° C. 0,009 g. = 2,62 Proc., in Summa 15,14 Proc. Drei Aequivalente verlangen 15,78 Procent, so dass man die Formel auch so aufstellen kann $C^{12}H^{16}O^{8} + 3H^{2}O$.

Bei höherer Temperatur trat kein weiterer Verlust an Wasser ein, bis endlich bei 160° Bräunung und somit weitergehende Zersetzung beginnt.

Barytverbindung. Die schwach salzsaure Lösung von Pararabin wird durch Zusatz von Chlorbaryum zur dickflüssigen Gallerte; nach vorsichtiger Neutralisation durch Ammoniak scheidet sich sodann die Barytverbindung in Flocken ab. Nach vollständigem Auswaschen des Ammoniaks und Chlorbaryums und Trocknen bei 80° C. hinterblieb eine leicht zerreibliche weissliche Masse.

0,301 g. gaben 0,148 g. $BaSO^4$ = 0,0915 g. BaO = 30,39 Proc. Die Formel $2(C^{12}H^{20}BaO^{11}) + 3H^2O$ verlangt 30,35 Proc. BaO.

0,461 g. der bei 80° C. getrockneten Barytverbindung verloren bei 100° C. 0,0265 g. Wasser = 5,74 Proc. 3 Aequivalente Wasser verlangen nach obiger Formel 5,35 Proc., so dass nach völligem Trocknen bei 100° C. die Verbindung $C^{12}H^{20}BaO^{11}$ hinterbleibt.

0,401 g. verloren nach längerem Trocknen bei 160° 0,0505 g. H^2O = 12,62 Proc., welche 7 Aeq. H^2O entsprechen; die Berechnung verlangt dabei 12,50 Proc. Auf die Formel $C^{12}H^{20}BaO^{11}$ bezogen beträgt der weitere Verlust noch 2 Aequivalente, so dass man die Formel auch $C^{12}H^{16}BaO^9 + 2H^2O$ schreiben kann.

Bleiverbindung. Die durch essigsaures Bleioxyd erhaltene flockige Fällung wurde nach völligem Auswaschen bei 80° C. getrocknet und ergab einen Gehalt an Bleioxyd:

I.	0,252 g.	gaben	0,0625 g.	PbO	= 24,80	Proc.
II.	0,227 g.	„	0,0565 g.	„	= 24,88	„
III.	0,324 g.	„	0,0810 g.	„	= 25,00	„

Die Formel $C^{24}H^{22}PbO^{22}$ verlangt 25,08 Proc. PbO.

Einwirkung oxydirender Substanzen.

Schon durch verdünnte Salpetersäure wird das Pararabin bei längerem Erwärmen in Oxalsäure verwandelt, ebenso bei Einwirkung von übermangansaurem Kali in verdünnter salz-

saurer Lösung, wobei sogar die Oxydation bis zur Entwickelung von Kohlensäure vorzuschreiten scheint.

Vorkommen und Uebereinstimmung wie Unterscheidung des Pararabins von der Arabinsäure mag noch einmal kurz in Vergleich gezogen werden.

Die Arabinsäure Scheibler's (Metapectinsäure nach Fremy) wird dem Pflanzengewebe durch Einwirkung von Alkali entzogen; Scheibler wählt namentlich mit Erfolg das Kalkwasser, worin sich Arabinsäure löst und, dann nach Bindung des Kalkes durch Essigsäure, mit Alkohol in Gallertform gefällt wurde.

Das Pararabin wird dagegen durch verdünnte Säuren dem Pflanzengewebe entzogen, darin gelöst und dann durch Alkohol gefällt, gleichfalls in derselben gallertartigen (Froschlaich ähnlichen) Form, wie Arabinsäure. Ferner wird das Pararabin durch vorsichtige Neutralisation mit Alkali gefällt, durch Baryt-, Kalk- und Bleisalze.

Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, geht die Arabinsäure leicht in einen krystallisirbaren Zucker, Arabinose oder Gummizucker, über, das Pararabin nicht.

Pararabin, wie Arabinsäure führen zu der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$, jedoch verliert das Pararabin schon bei 100° C. Wasser und giebt dann nach völligem Trocknen bei 120° C. die Formel $C^{12}H^{16}O^{8} + 3H^{2}O$; die Barytverbindung deutet dagegen auf $C^{12}H^{18}O^{9}$ hin, die Bleiverbindung auf die Verdoppelung der Formel.

Die wässerige Lösung der Arabinsäure reagirt sauer und treibt aus den kohlensauren Salzen Kohlensäure aus, Pararabin reagirt neutral in der durch viel Wasser erhaltenen gallertartigen Lösung und treibt keine Kohlensäure aus den Verbindungen derselben aus. Mit Wasser quillt das Pararabin, rascher bei dem Erwärmen, zu einer durchsichtigen Gallerte auf, heiss flüssig, bei dem Erkalten erstarrend.

Einwirkung von Alkalien auf Pararabin.

Lässt man kalt oder warm kohlensaures Natron oder verdünnte Natronlauge (1—5 Proc.) auf Pararabin einwirken,

so löst sich dasselbe bald auf, kann nicht mehr durch Säuren gefällt werden, wohl aber durch Alkohol in Form der Arabinsäure oder der gallertartigen Form der letzteren, der Metarabinsäure.

Zur Darstellung der Metarabinsäure nach Scheibler wurde wiederholt vollständig vom Zucker befreites Gewebe von Rüben, Möhren u. dergl. verwendet. Die Arabinsäure wurde hierauf ganz nach Angabe Scheibler's mit Kalkmilch aufgenommen, der Kalk mit Kohlensäure gefällt, die Arabinsäure sodann mit Alkohol und sodann wiederum in Alkali aufgenommen und nach dem Ansäuren mit Essigsäure oder Salzsäure durch Alkohol gefällt. Oder es wurde auch die Arabinsäure direct durch stark verdünnte Natronlauge dem Gewebe entzogen und dann durch vorsichtigen Zusatz von Säure, später durch Alkohol die Gallerte ausgeschieden. Hierbei wurde fast stets bemerkt, dass, wenn die überschüssige Salzsäure etwas länger auf die Arabinsäure einwirkte, das alkoholische Filtrat von der dann ausgeschiedenen Gallerte sofort Zucker enthielt und zwar Arabinose, welche direct daraus dargestellt wurde.

Umgekehrt fand es sich, dass bei dem Versuche der Gewinnung des Pararabins durch längere Einwirkung von Natron oder etwas stärkerer Natronlösung weit weniger Pararabin erhalten wurde, indem jedenfalls die Umwandlung in Metarabinsäure stattgefunden hatte. Etwas Erwärmen des Gewebes mit circa 1 procentiger Natronlösung und Einwirkung während nur kurzer Zeit gab bei so lockerem Gewebe, wie der Rüben, stets die grösste Ausbeute.

Lässt man nun, wie oben schon ausgesprochen, auf Pararabin Natron etwas länger einwirken, so ist dasselbe in Arabinsäure verwandelt worden. Am einfachsten neutralisirt man dann das Natron durch Essigsäure und fällt mit Alkohol, in welchem sich das essigsaure Natron löst, die Arabinsäure dagegen gallertartig gefällt wird. Nach möglichst vollständigem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen des Rückstandes bei 80° C. bis zu constantem Gewichte, enthielt die trockne

und zerriebene Masse noch 0,65 Proc. Asche, aus Na^2CO^3 bestehend (= 0,073 Proc. C.)

I. 0,365 g. gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,5585 g. CO^2 = 0,15232 C. = 42,08 Proc. und 0,217 g. H^2O = 0,02412 g. H = 6,66 Proc.

II. 0,302 g. Substanz gaben 0,4635 g. CO^2 = 0,1264 g. C — 42,19 Proc. und 0,182 g. H^2O = 0,02022 g. H = 6,70 Proc.

Die Kohlenstoffprocente sind schon nach dem in der Asche gebundenen 0,073 Proc. corrigirt.

	Berechnet.	Gefunden.	
C^{12}	42,10	42,08	42,19
H^{22}	6,43	6,66	6,70
O^{11}	51,47	51,26	51,11.

Die Zusammensetzung blieb also dieselbe und entspricht genau der Arabinsäure von Scheibler, aber auch alle weiteren Eigenschaften der Arabinsäure waren dem Körper eigen. Leicht löslich durch Alkalien, nicht fällbar durch Säuren, eben so wenig durch $BaCl^2$ oder $CaCl^2$, fällbar durch Bleizucker. Endlich wurde die durch Alkohol bewirkte Fällung nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und sodann die Schwefelsäure wieder durch $BaCO^3$ entfernt. Das nunmehr alkalische Kupferlösung in der Wärme stark reducirende Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren aus Alkohol von einem noch anhängenden nicht krystallinischen Körper befreit wurde. Zuletzt hinterblieb in festen, durchsichtigen Krystallen der Zucker von verhältnissmässig schwach süsslichem Geschmack. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurden bei der Elementaranalyse folgende Resultate erhalten:

I. 211 g. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0,3075 g. CO^2 = 0,083863 g. C = 39,74 Proc. und 0,1305 g. H^2O = 0,0145 H = 6,87 Proc.

II. 0,350 g. gaben 0,5115 g. CO^2 = 0,1395 C = 39,85 Proc. und 0,212 g. H^2O = 0,02356 g. H = 6,73 Proc.

	Berechnet.	Gefunden.	
C^6	= 40,00	39,74	39,85
H^{12}	= 6,67	6,87	6,73
O^6	= 53,33	53,39	53,42.

Die wässrige Lösung drehte stark rechts und zwar $\alpha = 116^{c}$. Scheibler fand bei Arabinsäure den Drehungswinkel zwischen $116-121^{0}$.

Somit ist die Identität der aus Pararabin erhaltenen Metarabinsäure auch durch die daraus gewonnene Arabinose, den Gummizucker, dargethan.

Nährwerth des Pflanzengewebes.

Von E. Reichardt in Jena.

Anschliessend an die eben gegebenen Resultate der Behandlung von Pflanzengewebe durch Säuren, wie Alkalien, ist die Frage über die Bedeutung der Errungenschaften hinsichtlich des sog. Nährwerthes der Pflanzenbestandtheile nicht zu umgehen und dürften sich dadurch wohl auch die verschieden ausgesprochenen Ansichten klären.

Scheibler beutete die Entdeckung der Arabinsäure und der gallertartigen Modification namentlich für die Zuckerfabrication aus Rüben aus, wo zuweilen diese Gallertstoffe sehr stark und unangenehm störend auftreten. Scheibler glaubt hierbei, dass diese Gallerte eben Metarabinsäure sei, vielleicht ist sie richtiger Pararabin, einfach durch Säuerung des Saftes oder stärkere natürlich gebotene Säure desselben entstanden. Versuche, der nunmehr gebotenen Kenntniss entsprechend, werden hier leicht Aufschluss ergeben. Scheibler bewies aber ferner die wichtigste Form der Gruppe der Pectinkörper als Kohlehydrat und mag einer folgenden Besprechung es vorbehalten bleiben, ob jetzt noch überhaupt die Pectinkörper als vorhanden angesehen werden können, oder diese Stoffe nicht viel mehr als Modificationen der Kohlehydrate anzusehen sind.

Das hier erwiesene Pararabin ist wiederum Kohlehydrat und leicht in Arabinsäure u. s. w. überführbar. Damit ist aber auch indirect Erklärung gegeben für den Nährwerth. Die dem Pflanzengewebe noch anhängenden (incrustirenden? Mulder) Stoffe werden sowohl durch alkalische, wie saure

Flüssigkeiten in Lösung gebracht und sind leicht in Zucker überführbar, somit steht der Annahme als Nahrungsmittel nichts entgegen und werden nur directe Versuche die Richtigkeit oder Unrichtigkeit beweisen können. Gewiss wird eine saure Gährung oder alkalische Gährung (angehende Faulung) die gleiche Lösung oder leichtere Verdaulichkeit bewirken und bekanntlich werden beide Processe als die Verdauung von Pflanzenspeisen befördernd auch in Anwendung gebracht.

Um nun einen Einblick annähernd zu erhalten, wie viel von einem solchen, fleischigen Pflanzengewebe, wie dasjenige der Rüben und Möhren, als Arabinsäure und Pararabin in Lösung gelangen kann, wurde frisch dargestellte, vollkommen von Zucker befreite Gewebsmasse in so nassem Zustande direct der Einwirkung von 1 procentiger Salzsäure, wie 1 procentiger Natronlauge ausgesetzt und der unlösliche Rückstand bestimmt.

Der frisch dargestellte Pressrückstand von Rüben ergab nach dem Trocknen bei 120° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht 11,06 Proc. Trockensubstanz.

Je 5 g. der frischen Pressmasse wurden mit Natronlauge und Salzsäure für sich behandelt und der jeweilige Rückstand völlig ausgewaschen und nach gleichem Trocknen bei 120° wieder bestimmt. Hierbei hatte verdünnte Salzsäure nicht weniger als 58,7 Proc. des Pressrückstandes gelöst, verdünnte Natronlauge 34,5 Proc. in Summa 93,2 Procent, so dass nur 6,8 Proc. unlösliche Cellulose verbleiben.

Ein zweiter Versuch ergab in Natronlauge löslich 38,5 Proc., in Salzsäure löslich 54,0 Proc.; Summa = 92,5 Proc.

Ein dritter Versuch gab an Salzsäure 59,0 Proc. ab, an Natron 32,0 Proc., in Summa 91,0 Proc. Die Resultate stimmen demnach sehr gut überein und beweisen, dass bei derartigen Pressrückständen, nach Entfernung alles Zuckers, immer noch 92—93 Proc. verdauliche Substanz vorhanden sind.

Agar-Agar.

Von Dr. E. Reichardt in Jena.

In der neuesten Zeit kommt in grossen Mengen aus China eine Pflanzengallerte in den Handel unter dem Namen Agar-Agar und eignet sich dieselbe in der That sehr gut als Ersatz für Gelatine zu den Speisen. Der Geruch, namentlich bei dem Lösen in kochendem Wasser, ist derjenige der Seegewächse, der Fucusarten u. s. w. Diese sog. chinesische oder japanesische Gelatine soll nach Payen auch mehr Sauerstoff enthalten, als die Kohlehydrate und daher den Pectinkörpern zugezählt werden. Die nähere Untersuchung führte zu demselben Verhalten, wie Pararabin. Durch längeres Kochen mit Wasser, leichter bei Zusatz von Säuren, löst sich Agar-Agar auf, kann durch Alkohol sofort gefällt werden u. s. w. Längere Digestion mit Alkali giebt die Arabinsäure Scheibler's und nunmehr die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auch den leicht krystallisirbaren Zucker Arabinose. Dies gesammte Verhalten beweist also Pararabin.

Die Elementaranalyse ergab endlich auch das Kohlehydrat und wird dies noch später ausführlicher besprochen werden.

So weit mir Literatur zugänglich ist, finde ich die Angaben, dass das Agar-Agar aus Seealgen in China und Japan bereitet wird, so aus Sphaerococcus lichenoides, spinosus, tenax u. s. w., und Payen nahm darin eine eigenthümliche Substanz, Gelos, an. Nach obigen Resultaten ist es zweifellos, dass hier wiederum ein leicht Gallerte gebendes Kohlehydrat vorliegt und demnach auch ein dem entsprechendes Nahrungsmittel.

Ueber die gebräuchlichen Aräometer und ein neues Normalaräometer.

Von Dr. B. Hirsch, Apotheker in Frankfurt a/M.

Zu den Instrumenten, welche verhältnissmässig häufig im chemischen und im pharmaceutischen Laboratorium gebraucht

werden, gehört das zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten dienende Aräometer. So häufig aber auch seine Anwendung und so einfach im Allgemeinen seine Handhabung ist, so sind doch Abweichungen von den vorschriftsmässigen specifischen Gewichten officineller Flüssigkeiten nur allzuoft nachweisbar; und es ist fast als Ausnahme zu betrachten, wenn im Wege des Handels bezogene Flüssigkeiten, besonders solche die mit Wasser oder Alkohol mischbar sind, genau das von dem Käufer oder von den Pharmacopöen verlangte specifische Gewicht besitzen, oder wenn bei einer Apotheken-Revision keine irgend erhebliche Abweichung von der Norm constatirt werden kann. Die in dieser Beziehung erhobenen Monita sind um so ärgerlicher, als bei der anscheinenden Einfachheit des Prüfungsverfahrens und bei der meistens nur geringen Mühe, welche die Abstellung einer entdeckten Abweichung erfordert, der Vorwurf der Fahrlässigkeit, des Mangels an Controlle, vielleicht selbst der Unredlichkeit nahe liegt und erhoben werden kann.

Gerade die Häufigkeit solcher Abweichungen und ihre möglicherweise für Käufer und Verkäufer, namentlich aber für den Arzneiempfänger nachtheiligen Folgen fordern zu der Frage nach den Gründen so zahlreicher Differenzen auf.

Abgesehen von dem nicht immer zu läugnenden Mangel an Sorgfalt und Sachkenntniss bei den Experimentirenden sind es unseres Erachtens vornemlich zwei, und zwar:

I. der Mangel eines Normalinstrumentes, welches genau festgestellten Bedingungen entspricht und Seitens der Aufsichtsbehörden ausschliesslich zur Prüfung der specifischen Gewichte bei Revisionen benutzt würde;

II. die Verschiedenartigkeit der Principien, auf welchen die gebräuchlichen Instrumente beruhen, und die noch weit mehr wechselnde Güte und Zuverlässigkeit der Ausführung bei den einzelnen Exemplaren, auch bei den auf gleichen Principien beruhenden.

Den Punkt I betreffend, dürfte es vielleicht genügen, an maassgebender Stelle darauf hinzuweisen, welche erhebliche

Verbesserungen im letzten Jahrzehnt das Maass- und Gewichtssystem überhaupt erfahren hat, — wie ansehnlich die Forderungen an Genauigkeit und Leistungsfähigkeit der zum Messen und Wiegen dienenden Instrumente in dem gleichen Zeitraum gegen früher gesteigert worden sind, — dass speciell der Vertrieb einer bedeutsamen flüssigen Handelswaare, des Spiritus, an die Ermittelung seines Gehaltes nach dem specifischen Gewicht in sehr engen Grenzen gebunden ist, — dass es aber im Gegensatz hierzu noch an jeder gesetzlichen Bestimmung darüber mangelt, auf welche Weise das specifische Gewicht der zu arzneilicher Anwendung bestimmten officinellen Flüssigkeiten überhaupt oder wenigstens Seitens der Revisions-Commissionen ermittelt werden soll, — und ob und welche Fehlergrenzen bei den zu verwendenden Instrumenten zulässig seien.

Der Spiritushandel erfolgt in Deutschland gesetzlich nach Alkoholprocenten, welche mit Hülfe geeichter Alkoholometer festgestellt werden. Die zum allgemeinen Verkehr bestimmten Alkoholometer dürfen um nicht mehr als $^1/_4$, die Seitens der Eichungsbehörden benutzten Normal-Alkoholometer um nicht mehr als $^1/_{10}$ Alkohol-Procent von der absoluten Richtigkeit abweichen. Ist nun auch diese Abweichung ebensowohl im Sinne des zuviel als im Sinne des zuwenig zulässig, so kann doch die äusserste gesetzlich statthafte Differenz zwischen zwei gewöhnlichen geeichten Alkoholometern nicht mehr als 2 mal $^1/_4 = {^1/_2}$, zwischen zwei Normal-Alkoholometern nicht mehr als 2 mal $^1/_{10} = {^1/_5}$ Procent Alkohol betragen.

Uebersetzen wir diese Grössen in das specifische Gewicht, so ergiebt sich im Mittel, dass die Differenz von $^1/_4$, bezüglich $^1/_{10}$ Gewichtsprocent Alkohol fast genau einer Differenz von 0,0005, bezüglich 0,0002 im specifischen Gewicht entspricht, dass also zwei möglichst von einander verschiedene aber eben noch eichungsfähige Alkoholometer höchstens eine Differenz von 0,001, bezüglich 0,0004, auf specifisches Gewicht übertragen, ergeben dürfen. (Für 1 Gewichts-

procent Alkohol beträgt die Differenz im specifischen Gewicht zwischen 0 und 1° des Alkoholometers 0,0019, zwischen 10 und 11° 0,0013, zwischen 20 und 21° 0,0012, und steigt dann allmälig wieder bis auf das zwischen 97—100° liegende Maximum von 0,0030 pro 1°.)

Zum Nachweis, dass ein Instrument die gesetzlich zulässige Fehlergrenze nicht überschreite, muss dasselbe nothwendig eine solche Empfindlichkeit besitzen, dass der einfache Werth dieser Fehlergrenze einen merklichen Einfluss auf die Angaben des Instrumentes ausübt; in unserm Fall also muss ein gewöhnliches eichungsfähiges Alkoholometer noch eine Differenz von im Mittel 0,0005 im specifischen Gewicht deutlich erkennen lassen, und pflegen demgemäss diese Instrumente auch in $^1/_4$ Grade getheilt zu sein.

Man sollte meinen, dass derjenige Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit, welchen man seit geraumer Zeit von diesem nur zu Handelszwecken bestimmten Instrument verlangt, zum mindesten auch von den ihrer Natur nach verwandten Instrumenten gefordert werden müsse, deren man sich zur Gehaltsbestimmung arzneilich angewandter Flüssigkeiten bedient. Aber auffälliger Weise hat man in Deutschland bis jetzt zu diesem Zweck weder Normalinstrumente von gesetzlich vorgeschriebener Leistungsfähigkeit, noch auch bedienen sich die Aufsichtsbehörden bei den Revisionen solcher Instrumente, deren Richtigkeit und deren Uebereinstimmung unter einander gehörig gesichert und beglaubigt wäre; auch ist nicht jeder Revisor befähigt, bei Streitfällen die Richtigkeit des seinerseits angewandten Instruments alsbald zu erweisen, und auch nur wenige der gebräuchlichen Instrumente gestatten eine hinreichend genaue Prüfung innerhalb einer kurzen Zeit und ohne aussergewöhnliche Hülfsmittel.

Zur Abstellung dieses Mangels und im Uebergang zu den oben sub II angeführten Thatsachen dürfte zunächst zu erörtern sein, welche Anforderungen nothwendiger und billiger Weise an ein Aräometer zum chemischen und pharmaceutischen Gebrauch, und besonders an ein von den Aufsichts-

behörden zu benutzendes Controll- oder Normal-Aräometer zu stellen seien. Unseres Erachtens dürften es folgende sein:

1) das Material des Instrumentes darf durch die betreffenden Flüssigkeiten nicht angegriffen werden (eine Bedingung, welche im Allgemeinen das Glas, wenn auch nicht jede beliebige Sorte desselben, erfüllt);

2) die in der Praxis vorkommenden specifischen Gewichte, zur Zeit zwischen 0,650—2,000 oder wenig darüber liegend, müssen bis zur dritten Decimale einschliesslich genau bestimmbar sein, und zwar nicht bloss bei den leichten und dünnen, sondern auch bei den schweren und dickeren Flüssigkeiten. Eine Veränderung von 0,001 im specifischen Gewicht der Flüssigkeit oder eine entsprechende Aenderung im absoluten Gewicht der etwa benutzten Senkspindel muss also eine deutliche und unzweifelhaft bemerkbare Aenderung der Angabe des Instrumentes zur Folge haben; Senkspindeln dürfen in der Flüssigkeit nicht schwanken oder sich schief darin stellen, und nach erfolgter Einstellung muss ihr Stand in der Flüssigkeit genau abzulesen sein;

3) die Möglichkeit einer verschiedenen Meinung darüber, wie tief eine Senkspindel von veränderlichem absolutem Gewicht in die Flüssigkeit einzusenken sei, muss durch die Construction ausgeschlossen sein;

4) die Wägung muss sich rasch, etwa innerhalb 1—2 Minuten ausführen lassen, und auch die Prüfung verschiedenartiger Flüssigkeiten nach einander muss ohne die Gefahr der Verunreinigung der nächstfolgenden durch die vorhergehende oder durch die Spülflüssigkeit und ohne sonderlichen Zeitverlust zu bewerkstelligen sein; es muss also:

5) die Reinigung nach erfolgtem Gebrauch und das vollständige Ab- und Austrocknen leicht und rasch von statten gehen, auch nach Wägung solcher Flüssigkeiten, welche durch die gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohol, Aether, nicht ohne Weiteres zu entfernen sind. Ausgeschlossen werden durch diese Forderung solche Hohlgefässe, welche wegen ihrer Form oder engen Oeffnung eine

mechanische Reinigung und Austrocknung nicht gestatten; unzweckmässig erweisen sich ihr gegenüber solche Senkkörper, welche unregelmässige oder rauhe Oberflächen, starke Einschnürungen, Oesen und Verschlingungen zeigen, die beim Gebrauch mit untergetaucht werden. Kurz alle mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Theile des Instrumentes müssen sich nicht bloss auf nassem Wege durch Ab- und Auswaschen, sondern erforderlichenfalls auch auf trocknem Wege durch Ab- und Auswischen und Reiben vollständig reinigen und mit Leichtigkeit mechanisch ab- und austrocknen lassen;

6) die Construction muss eine möglichst einfache sein, nicht aber aus vielen einzelnen Theilen bestehen, deren jeder für sich eine Quelle von Ungenauigkeiten bilden kann;

7) die Richtigkeit und Empfindlichkeit des Instrumentes muss sich nach allen seinen Theilen mit geringem Zeitaufwand und ohne andere Hülfsmittel, als jede Apotheke und jedes chemische Laboratorium sie jederzeit bietet, leicht prüfen lassen;

8) einzelne Theile, die etwa beschädigt werden oder verloren gehen, müssen leicht zu ersetzen sein; nicht aber darf Beschädigung oder Verlust eines einzelnen Theiles auch andere Theile des Instrumentes mehr oder minder entwerthen;

9) die Angaben des Instrumentes müssen sich auf eine genau bestimmte Temperatur und auf die Dichtigkeit einer Normalflüssigkeit beziehen, wozu für Deutschland die Temperatur von 15° C. und die Dichtigkeit des destillirten Wassers, bei 15° C. = 1,000 gesetzt, am geeignetsten erscheint;

10) die erforderliche Flüssigkeitsmenge muss nicht sehr erheblich sein, und 100 Cubikcentimeter nicht oder nur wenig überschreiten;

11) die Instrumente müssen dauerhaft, der Abnutzung wenig ausgesetzt, ohne besondere Mühe und Gefahr in ihrem gewöhnlichen Besteck transportirbar und so beschaffen sein, dass Beschädigungen oder Bruch nicht ohne grobe

Ungeschicklichkeit oder Gewalt vorkommen, und erfolgte Beschädigungen sich der Wahrnehmung nicht leicht entziehen können;

12) ihr Preis endlich muss ein mässiger sein.

Wir wollen nun prüfen, in wie weit die bisher gebräuchlichen Instrumente den vorstehenden Anforderungen entsprechen. Zur Anwendung kamen bis jetzt fast ausschliesslich:

Hohlgefässe von bekanntem Fassungsvermögen unter Bestimmung ihres Inhaltes nach absolutem Gewicht;

Senkspindeln von constantem Gewicht, von denen ein je nach der Dichtigkeit der Flüssigkeit veränderliches Volumen eintaucht;

Senkspindeln von constantem Volumen, deren absolutes Gewicht je nach der Dichtigkeit der Flüssigkeit verändert werden muss;

während Senkspindeln von veränderlichem Gewicht und veränderlichem Volumen (die Veränderungen durch besondere, auszuwechselnde Anhängekörper ausführbar) noch nicht allgemeiner eingeführt sind.

Nach diesen verschiedenen Principien unterscheidet man in der Praxis wesentlich folgende Instrumente:

a) Grammen- oder Gran-Flaschen,

b) Scalen-Aräometer,

c) die sog. Mohr'sche Waage,

d) das sogen. Wittstock'sche Gewichts-Aräometer.

a) Die Grammen- oder Gran-Flaschen, Piknometer und ähnliche Hohlgefässe lassen das specifische Gewicht einer Flüssigkeit vermöge einer einfachen Rechnung mit grosser Genauigkeit finden, wenn man ihren Inhalt, der durch Auswägen mit destillirtem Wasser von bestimmter Temperatur zu ermitteln ist, und das absolute Gewicht eines genau gleichen Volumens der fraglichen Flüssigkeit bei gleicher Temperatur mit Sicherheit kennt. Es gehört dazu aber eine genaue und ziemlich empfindliche Tarir- oder analytische Waage und ein Satz Normalgewichte, da die gewöhnlichen sog. Präcisionsgewichte in der Regel zu ungenau, meist zu

schwer und unter sich nicht in ausreichender Uebereinstimmung sind. Hierdurch wird die Anwendung solcher Instrumente sehr zeitraubend und kostspielig, und der Transport bei Revisionsreisen schwierig. Da ausserdem diese Hohlgefässe einen verhältnissmässig engen Hals zu besitzen pflegen, oft auch bauchig aufgeblasen werden, so lässt sich ihrer Reinigung und Austrocknung auf mechanischem Wege nur ausnahmsweise zu Hülfe kommen, sie erfordert also in der Regel eine erheblich längere Zeit, als bei Revisionen darauf verwendet werden kann.

b) Die Scalen-Aräometer, Senkspindeln von constantem Gewicht und veränderlichem Volumen, beruhen auf demselben Princip wie die gesetzlichen Alkoholometer; und da diese letzteren, wie oben gezeigt wurde, noch Differenzen von im Mittel 0,0005 und weniger im specifischen Gewicht angeben müssen, und da diese Empfindlichkeit auch für alle officinellen Flüssigkeiten vollständig ausreichend ist, sollte man meinen, die so leicht zu handhabenden und so leicht zu reinigenden Scalen-Aräometer müssten auch für alle pharmaceutischen Zwecke vollkommen ausreichen. Die Möglichkeit dazu ist auch keineswegs ausgeschlossen, aber weit schwieriger als dort zu erreichen. Zunächst deshalb, weil es sich bei dem Alkoholometer nur darum handelt, die specifischen Gewichte zwischen 0,795 — 1,000 oder die an deren Stelle gesetzten sog. Grade von 100 — 0 anzugeben, während Aräometer für den pharmaceutischen Gebrauch die specifischen Gewichte zwischen etwa 0,650 — 2,000, also für eine nahezu 7 mal grössere Latitude ermitteln lassen sollen. Für annähernd gleich grosse Abstände der Zahlen, also für annähernd gleich grosse Empfindlichkeit müsste daher auch die Scala nahezu 7 mal so lang sein als beim Alkoholometer, oder sie müsste auf 7 einzelne Instrumente von der Scalenlänge des Alkoholometers successiv vertheilt werden. Da sehr lange Scalen unbequem in der Herstellung und im Gebrauch, leicht zerbrechlich sind, viel Flüssigkeit erfordern und in derselben leicht schwanken oder sich schief einstellen, so ist man längst auf die Theilung der Scala gekommen, und überträgt sie auf

2, 3, 4—8 einzelne Instrumente. Mit der Zahl derselben steigert sich aber auch der Preis des ganzen Apparates und die Unbequemlichkeit der Anwendung, weil man bei Flüssigkeiten von nicht annähernd bekannter Dichtigkeit oft mehrere Spindeln einsenken muss, ehe man die passende findet, auch bei Revisionen die Benutzung vieler einzelner Spindeln sehr lästig wird.

Weit schlimmer ist es, dass auch bei Vertheilung auf viele Scalen wohl die Empfindlichkeit, nicht aber die Genauigkeit der Alkoholometer allgemein von dem Aräometer zu erreichen ist. Dies liegt darin,

dass die officinellen Flüssigkeiten zum grossen Theil minder dünnflüssig sind, als Alkohol;

dass sie zum grossen Theil stärker adhaeriren, wodurch die Angaben ungenau werden, und zwar um so ungenauer, je grösser der Querschnitt des eingetauchten Theiles am Flüssigkeitsspiegel ist;

dass sie häufig nur in beschränkter Menge zur Disposition stehen, und in Rücksicht hierauf die Scalen der Aräometer im Allgemeinen weit kürzer gehalten werden müssen, als die der Alkoholometer, für welche grosse Mengen von Flüssigkeit vorhanden sind; und dass mit Verkürzung der Scala Verringerung der Empfindlichkeit und der Genauigkeit nothwendig verbunden ist;

und ganz hauptsächlich darin, dass der Fabrikant für ein vielgebrauchtes Instrument Einrichtungen treffen kann, welche bei grosser Genauigkeit einen billigen Preis gestatten, dass hingegen für eine grössere Anzahl von seltener gebrauchten Instrumenten solche Einrichtungen zu kostspielig sind, um gut und billig zugleich liefern zu können. Hierzu kommt, dass die Theilung nach regelmässig fortlaufendem specifischem Gewicht, wenn sie auch in der Praxis meist nach einer einfachen geometrischen Construction vollzogen wird, immerhin schwieriger ist, als eine Theilung in gleiche Längenabschnitte; und dass die Richtigkeit einer solchen Theilung auf der nur selten genau zutreffenden Voraussetzung beruht, dass derjenige Theil

des Instrumentes, welcher die Scala enthält, seiner ganzen Länge nach überall einen gleich grossen Querschnitt besitze.

Hiermit hängt die Schwierigkeit der Prüfung eines Scalenaräometers zusammen, denn es genügt dazu nicht, dass die beiden Endpunkte experimentell durch Einsenken in entsprechende Flüssigkeiten und die zwischenliegende Theilung geometrisch als richtig erkannt werden, wozu allein schon mehrere Stunden Zeit erforderlich sind; sondern es muss auch eine grössere Reihe der Theilstriche auf experimentellem Wege geprüft und richtig befunden werden, und hierzu ist eine entsprechende Anzahl von Flüssigkeiten erforderlich, deren Dichtigkeit erst wieder mit Hülfe anderer Instrumente festgestellt sein muss, und letzterer Umstand allein schon spricht im hohen Grade zu Ungunsten der Scalen-Aräometer.

c) Die Mohr'sche Waage gehört zu den Aräometern von constantem Volumen und veränderlichem Gewicht. Sie gestattet unter Verwendung eines einzigen Senkkörpers die Bestimmung des specifischen Gewichtes aller officinellen Flüssigkeiten von den leichtesten bis zu etwa 1,900 oder 2,000, und zwar bis zur dritten Decimale einschliesslich und bei leicht beweglichen Flüssigkeiten oft noch etwas weiter, so dass 0,0005 und selbst 0,0003 oder 0,0002 als Grenze der Empfindlichkeit angesehen werden kann; sie erfordert eine verhältnissmässig geringe Flüssigkeitsmenge, etwa 40—60 C. C. und die cylindrische Form des im Mittel etwa 10 Cm. langen und 1 Cm. weiten (bisweilen auch erheblich kleineren oder grösseren) Senkkörpers, gestattet sogar bisweilen die Prüfung der Flüssigkeit innerhalb ihres Standgefässes; auch lässt sich der Senkkörper leicht gleichzeitig als Thermometer einrichten und gebrauchen, doch fallen die Grade ziemlich klein aus (kaum 1 Mm. pro Grad), und die Genauigkeit dieser kleinen Thermometer lässt nach meiner Erfahrung oft sehr viel zu wünschen übrig.

Im Uebrigen ist die Construction nicht frei von mancherlei Uebelständen und Nachtheilen, die wir im Hinweis auf die oben sub 1—12 aufgeführten Punkte besprechen wollen.

ad 1. Die Möglichkeit, dass einzelne Theile des Instru-
nentes durch die zu wägenden Flüssigkeiten oder durch deren
Dämpfe angegriffen oder verändert werden, ist nicht völlig
usgeschlossen; namentlich können freies Chlor, Schwefel-
vasserstoffverbindungen und einzelne Metallsalze auf den
Platindraht, an welchem der Senkkörper aufgehängt ist, ein-
virken, und aufsteigende saure Dämpfe die Messing- und
Stahltheile der Waage schädigen; doch werden solche Fälle
m Ganzen nur selten eintreten.

ad 3. Der Punkt, bis zu welchem die Einsenkung statt-
inden muss, ist nicht markirt. Demzufolge begegnet es,
ass bald zu wenig, bald zu tief eingesenkt wird. Letzteres
at bei dem geringen Querschnitt des Platindrahtes im Ver-
ältniss zum Gesammtvolumen des Untergetauchten keinen
rheblichen Einfluss, falls nicht etwa der Senkkörper
en Boden des Gefässes berührt. Ein nicht hinreichend tiefes
Einsenken dagegen hat sehr grobe Fehler zur Folge,
vie ich sie z. B. lediglich aus dem gedachten Grunde bei
Anlass von Revisionen bis zu 0,020 beobachtet habe; sie
önnen aber noch weiter gehen. Ist nun auch ein so fehlerhaftes
Verfahren hauptsächlich auf Unkenntniss oder Unachtsamkeit
es Experimentirenden zurückzuführen, so würde doch diese
Fehlerquelle durch eine bestimmte Markirung ausgeschlossen
verden. Bei dunkeln oder unvollkommen durchsichtigen
Flüssigkeiten ist es aber immer etwas schwierig, die Tiefe
ler Einsenkung genau zu beurtheilen, und ist daher bei ihnen
esondere Aufmerksamkeit nöthig. Richtige Angaben sind
ur dann zu erwarten, wenn nicht blos der gesammte Glas-
örper, sondern auch die Platinösen und-Schlingen, und der
ehufs der Befestigung zusammengedrehte Theil des Platin-
lrahtes vollständig untergetaucht sind, und noch ein oder
inige Millimeter des einfachen Platindrahtes in die Flüssigkeit
eichen, so dass sich im Niveau derselben nur der einfache
Draht befindet; und wenn zugleich die Waage vollkommen
orizontal aufgestellt ist.

ad 4 und 5. Die Reinigung der beim Wägen unterge-
auchten Oesen, Haken und des zusammengedrehten Platin-

drahtes von der anhängenden Flüssigkeit ist nur dann leicht zu bewirken, wenn letztere sich mit Wasser, Alkohol oder Aether abwaschen lässt. Eine mechanische Reinigung durch Abreiben und Abwischen ist bei der Form, der Kleinheit und der geringen Widerstandsfähigkeit dieser Theile unthunlich; und selbst das blosse mechanische Abtrocknen, welches am besten durch leichtes Andrücken von weichem Fliesspapier bewirkt wird, muss mit Vorsicht geschehen, um Verbiegungen, Bruch oder Reissen des Drahtes zu verhüten.

ad 6. Die Construction ist ziemlich complicirt, daher auch die Zahl der möglichen Fehlerquellen verhältnissmässig gross; denn es ist zu einer richtigen Wägung erforderlich:

dass die Waage an sich genau und empfindlich, auch horizontal aufgestellt sei;

dass die Theilung des einen Waagebalkenarmes in 10 Theile sehr genau ausgeführt ist und mit dem Einschnittswinkel genau zusammenfällt;

dass die Reitergewichte scharf in diese Einschnittswinkel eingreifen, und darin senkrecht zur Längsachse des Balkens stehen;

dass das absolute Gewicht der Reiter sehr genau übereinstimme mit dem absoluten Gewicht des von dem eintauchenden Theil des Instrumentes verdrängten destillirten Wassers bei der Normaltemperatur, bezüglich mit $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ dieses Gewichtes;

dass eine leicht begegnende regelwidrige Verschlingung der Haken und Oesen bei der Wägung nicht übersehen wird;

dass der Senkkörper von der zu wägenden Flüssigkeit vollständig benetzt wird. Diese Bedingung versteht sich allerdings von selbst für jede Art von Senkkörpern; sie ist aber hier besonders beachtenswerth wegen der relativen Kleinheit des Körpers, welche einen solchen Beobachtungsfehler im umgekehrten Verhältniss des Volumens steigert. Unvollständige Benetzung der Senkkörper ist aber eine sehr häufige Erscheinung, die bei wässrigen Flüssigkeiten durch

die geringsten, dem Senkkörper anhängenden Fettmengen, wie sie oft z. B. schon von Berührung mit der blossen Hand herstammen, erzeugt werden kann. Wenn von einem Senkkörper die Flüssigkeit in Streifen abläuft, oder einzelne Tropfen derselben auf seiner Fläche stehen bleiben, liegt immer eine unvollständige Benetzung vor. Man begegnet derselben durch Abwaschen mit Alkohol, Aether, Aetzlauge; nicht ausreichend durch blosses trocknes Abreiben und Abwischen.

ad 7. Die Prüfung des Instrumentes ist bei seiner complicirten Construction eine sehr umständliche und zeitraubende Arbeit, zu welcher die in jeder Apotheke und in jedem chemischen Laboratorium vorhandenen Hülfsmittel durchaus nicht ausreichen; und bei dem geringen Volumen des Senkkörpers wirken schon geringe Unrichtigkeiten verhältnissmässig stark auf die Resultate ein. Ist aber auch die Prüfung vollständig und mit befriedigendem Resultat durchgeführt, so können doch leicht nachträgliche Beschädigungen vorkommen, welche nicht augenfällig sind, daher längere Zeit unbemerkt bleiben können. Besonders leicht kann dies während des Transports auf Revisionsreisen geschehen, indem z. B. der Waagebalken durch Stoss oder Druck eine Dehnung, Stauchung oder Verbiegung erleidet.

ad 8. Die Beschädigung oder der Verlust irgend eines Theiles, wie des Waagebalkens, des Senkkörpers, eines Gewichtes oder auch nur des Platindrahtes macht gleich das ganze Instrument dauernd oder für längere Zeit unbrauchbar, denn Reparatur oder Ersatz ist nur an wenigen Orten, immer nur mit erheblichem Zeitaufwand und nicht ohne ganz besondere mechanische Hülfsmittel zu bewirken. Schon ein blosses Gewicht ist schwer zu ersetzen, denn seine Grösse ist keine constante, sondern hängt von dem schwankenden Volum des Senkkörpers ab; und eine geringe Unrichtigkeit des Gewichtes beeinflusst das Resultat schon bedeutend. Gesetzt das schwerste Gewicht sollte 10 g. betragen (es zeigt oft nur 6 — 7 g., bisweilen auch mehr), und es differirte

davon um nur 1 Centig., so würde es, an der Endschneide des Balkens aufgehängt, das Resultat um 0,001 unrichtig machen. Zerbricht der Senkkörper, so sind zugleich die Gewichte entwerthet, denn bei dem keineswegs genau normirten Volum dieser Körper wäre es ein ausser aller Berechnung liegender Zufall, wenn der zerbrochene durch einen genau gleich grossen ersetzt werden könnte, also auch die Gewichte damit in Uebereinstimmung und verwendbar blieben. Eine Beschädigung des Waagebalkens oder seiner Schneiden macht alle Angaben unrichtig.

Die an und für sich sehr gut gearbeitete Westphal'sche Waage unterscheidet sich von der Mohr'schen durch einen ungleicharmigen Balken, dessen kürzerer Arm statt der Lastschaale in seiner Längsachse unbeweglich ein Balancirungsgewicht trägt; dieses ist mit einer Spitze versehen, welche einer anderen, in dem Stativ befestigten Spitze bei richtiger Einstellung genau gegenüber steht; der Balken selbst vertritt in dieser Weise die Stelle der Zunge. Im Uebrigen gilt alles von der Mohr'schen Waage Gesagte auch hier.

d) Das Wittstock'sche Gewichtsaräometer, am nächsten mit dem Fahrenheit'schen Aräometer verwandt, verbindet mit constantem Volumen ein veränderliches Gewicht. Es besteht aus 2 Spindeln mit zugehörigen Messinggewichten. Die leichtere Spindel dient zur Bestimmung der specifischen Gewichte von 0,700 — 1,200, die schwerere für die von 1,200 — 1,850 oder höchstens 1,900. Bei höherer Belastung des zur Aufnahme der Gewichte dienenden, am oberen Ende befindlichen Tellers tritt, indem der Schwerpunkt höher und höher rückt, unvermeidlich eine Schiefstellung der Spindel ein, wodurch ihre Anwendbarkeit begrenzt wird. Diese Schiefstellung erfolgt noch etwas früher, wenn die Gewichte nicht gehörig central aufgelegt werden. Innerhalb der genannten Grenzen lassen sich die specifischen Gewichte für alle Flüssigkeiten deutlich und sicher bis zur dritten Decimale einschliesslich bestimmen; bei den dünnflüssigeren lassen sich auch noch 0,0005, selbst 0,0003 abschätzen.

Die erforderliche Flüssigkeitsmenge beträgt mindestens 120, im Mittel etwa 150 C. C., je nach Form der zugehörigen Cylinder. In den Standgefässen selbst lässt sich die Wägung nur ganz ausnahmsweise vornehmen. Die unmittelbare Verbindung der Spindel mit einem Thermometer ist wohl ausführbar, aber bei der ohnehin schwierigen Herstellung nicht üblich; auch desshalb nicht zu empfehlen, weil dadurch der Schwerpunkt der Spindel höher gelegt wird; besser wird daher ein besonderes Thermometer beigefügt.

Die Spindeln bestehen ganz aus Glas, sind also indifferent gegen die officinellen Flüssigkeiten, gegen freies Chlor, Schwefelwasserstoffverbindungen und Metallsalze. Der Punkt, bis zu welchem sie beim Gebrauch eingesenkt werden müssen, ist auf einem in den dünnen, hohlen Hals eingesenkten und verkitteten Emailstäbchen genau und unverlöschlich markirt, und dieser Punkt ist auch bei dunkeln und undurchsichtigen Flüssigkeiten leicht wahrzunehmen, da er bei richtiger Einstellung immer im Niveau des Flüssigkeitsspiegels liegt.

Die Reinigung und Abtrocknung der Spindeln ist leicht und vollständig zu bewirken, auch nach Benetzung mit solchen Flüssigkeiten, die durch Wasser, Alkohol oder Aether nicht abzuwaschen sind. Nur der Ansatz des Körpers an die Quecksilberkugel bildet häufig einen etwas scharfen Winkel, der bei der mechanischen Reinigung und Abtrocknung sorgfältig zu beachten ist, damit nicht kleine Reste von Substanz oder Feuchtigkeit daselbst zurückbleiben.

Das Volumen der Spindeln, soweit sie beim Gebrauch eingesenkt werden müssen, ist, wie ihr absolutes Gewicht, ein genau begrenztes; sie verdrängen bis zur Marke genau 1 Unze destillirtes Wasser von 17,5 oder auch von 15° C., und ihr absolutes Gewicht beträgt 0,7, bezüglich 1,2 Unzen des bis zum Jahre 1868 gültig gewesenen preussischen Medicinalgewichtes. Die zugehörigen Gewichte haben denselben Ausgangspunkt, so zwar, dass der tausendste Theil der Unze die Gewichtseinheit bildet, und die leichtere Spindel 700, die schwerere 1200 solcher Gewichtseinheiten wiegt.

Eine Gewichtseinheit entspricht also 0,001 im specifischen Gewicht.

Es ist übrigens im Grunde genommen gleichgültig, ob die Gewichtseinheit die genannte oder eine beliebige andere ist; nur muss unter allen Umständen das angegebene Verhältniss zwischen dem einzutauchenden Volum der Spindeln, ihrem absoluten Gewicht und der Gewichtseinheit auf das Strengste eingehalten werden.

Die Prüfung ist leicht und sicher zu bewerkstelligen, und es genügt dazu, ausser den Theilen des Instrumentes selbst, eine empfindliche Waage, etwas destillirtes Wasser und eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 1,200.

Man überzeugt sich zuerst, von den kleineren Gewichten successiv bis zu den grössten aufsteigend, ob jedes einzelne Glied des Gewichtssatzes im richtigen Verhältniss zu den übrigen steht, ob also z. B. die Gewichtsstücke zu 1, zu 2, zu 5, zu 10 u. s. w. je unter sich gleich, und ob die Gewichtsstücke 1 + 1 genau dem Stück 2, 2 + 2 + 1 genau dem Stück 5, 5 + 5 genau dem Stück 10 u. s. f. entsprechen. Hiernach stellt man fest, ob die beiden Spindeln genau 700, bezüglich 1200 Gewichtseinheiten wiegen (wozu die beigegebenen Gewichte an sich nicht ausreichen). Endlich senkt man die leichtere Spindel, mit 300 Gewichtseinheiten belastet, in destillirtes Wasser, die schwerere unbelastet in eine Flüssigkeit von 1,200 bei der Normaltemperatur ein; beide müssen dann genau bis zur Marke einsinken. Die Richtigkeit der schwereren Flüssigkeit ist durch die leichtere, mit 500 Gewichtseinheiten belastete Spindel zu controlliren.

Der etwaige Verlust eines Gewichtes oder einer Spindel entwerthet nicht die übrigen Theile des Instrumentes. Da aber zuverlässige Bezugsquellen von jeher selten waren und die noch etwa sich findenden Vorräthe gewiss sehr gering sind, so dürfte der Ersatz bei der ganz aussergewöhnlichen Gewichtseinheit schon jetzt schwierig, später vielleicht nur mit ganz unverhältnissmässigen Geldopfern möglich sein. Denn die Gewichtseinheit von 0,001 Unze = 0,48 Gran = 29,2319569 Millig. passt sich dem heutigen Gewichtssystem

auch in vielfachen Multiplen durchaus nicht an, ist daher durch dasselbe nicht zu controlliren, und nur mit grosser Geduld und Mühe nothdürftig genau herzustellen.

Vergleicht man die erwähnten Instrumente unter einander und ihr Verhalten zu den oben sub 1—12 aufgeführten wesentlichsten Anforderungen, so ergiebt sich folgendes:

Die Empfindlichkeit kann bei allen eine ziemlich gleich grosse sein, ist aber in der Regel bei den Scalenaräometern geringer und für den vorliegenden Zweck nicht ausreichend, und bei den Grammflaschen von dem Besitz kostspieliger Wägevorrichtungen abhängig;

die Genauigkeit erfordert in allen Fällen eine sehr sorgfältige Arbeit; zu controlliren ist dieselbe sehr leicht bei den Wittstock'schen Aräometern, schwieriger bei den Grammflaschen, noch schwieriger bei den Mohr'schen Waagen, und nur ganz ungenügend bei den Scalenaräometern;

die Zeit zur Ausführung einer Bestimmung ist am kürzesten bei den Scalenaräometern, demnächst bei den Wittstockschen, darauf bei den Mohr'schen und Westphal'schen Waagen (wenigstens nach meiner vieljährigen vergleichenden Erfahrung), am längsten bei den Grammflaschen;

die Reinigung und das Trocknen der gebrauchten Instrumente ist sehr rasch und vollständig bei den Scalen- und den Wittstock'schen Aräometern, schwieriger bei der Mohr'schen Waage zu bewirken; eine verhältnissmässig sehr lange Zeit erfordert das Austrocknen der Grammflaschen, und ihre Reinigung bietet aussergewöhnliche Schwierigkeiten, falls sie sich nicht durch die gewöhnlichen Lösungsmittel herbeiführen lässt;

die Prüfung ist nach allen Richtungen sehr leicht, rasch und zuverlässig bei den Wittstock'schen Aräometern und auch bei den Grammflaschen zu bewirken; sie erfordert einen grossen Zeitaufwand und zum Theil besondere Vorrichtungen bei der Mohr'schen und Westphal'schen Waage, und ist bei den Scalenaräometern nur höchst mühsam durch zahl-

reiche Experimente mit Flüssigkeiten herbeizuführen, deren specifisches Gewicht erst wieder mit Hülfe anderer Instrumente bestimmt sein muss;

Beschädigungen, die sich der Wahrnehmung leicht entziehen, können, wenn man von den bei normalem Gebrauch immer nur höchst geringen Aenderungen der Gewichte absieht, fast nur, aber hier ziemlich leicht, bei der Mohr'schen Waage vorkommen;

Ersatz verloren gegangener Theile ist leicht bei Scalenaräometern und Grammflaschen, zur Zeit schon schwierig bei Wittstock'schen, am schwierigsten wohl bei Mohr'schen Instrumenten;

Benutzbar sind die Grammflaschen für Flüssigkeiten jeder Art, von den leichtesten bis zu den schwersten, die Mohr'schen Waagen von den leichtesten Flüssigkeiten an bis zu denen von etwa 1,900 — 2,000 specifischem Gewicht, die Scalen- und die Wittstock'schen Aräometer in der Regel nur für Flüssigkeiten von 0,700 bis 1,850 oder 1,900, allenfalls 2,000 specifischem Gewicht;

das Material des Instrumentes oder einzelner Theile desselben kann am leichtesten angegriffen werden bei der Mohr'schen Waage, am wenigsten bei dem Scalenaräometer, und entsprechend verhält es sich mit der Dauerhaftigkeit; die Construction ist am complicirtesten bei der Mohr'sehen Waage;

die erforderliche Flüssigkeitsmenge ist am kleinsten bei den Grammflaschen, demnächst folgen die Mohr'schen Waagen, darauf die Wittstock'schen und die Scalen-Aräometer;

der Preis der Grammflaschen an sich ist unerheblich, ihre Anwendung erfordert aber den gleichzeitigen Besitz einer genauen Waage nebst Gewichten; der Preis der Scalenaräometer richtet sich nach ihrer Anzahl, ist aber in der Regel ansehnlich niedriger als der der übrigen genannten Instrumente, welcher keine erheblichen Verschiedenheiten zeigt.

Nach diesem allen muss ich den Wittstock'schen Gewichtsaräometern vor den anderen genannten Instrumenten den Vorzug geben, besonders hinsichtlich des Gebrauches im pharmaceutischen Laboratorium und bei Apotheken-Revisionen. Da aber auch sie noch mancher Verbesserung bedürftig und fähig sind, so bin ich bemüht gewesen, den bisherigen Fabrikanten der Wittstock'schen Aräometer, Herrn W. Zorn in Berlin, zur Anfertigung verbesserter Instrumente nach meinen Angaben und vielfacher gemeinsamer Berathung zu vermögen; und es ist nunmehr die Herstellung eines Instrumentes gelungen, welches ich als

Normalaräometer nach allen Richtungen hin empfehlen zu dürfen glaube. Dasselbe besteht aus

drei Glasspindeln,
einem Satz Gewichte nebst Pincette,
einem Thermometer,
einem Glascylinder,

eingepasst in einen soliden und eleganten, verschliessbaren, mit Sammet ausgelegten Mahagonikasten, dessen Deckel auf der Innenseite elastisch derart gepolstert ist, dass alle Theile bei jeder Stellung fest und weich liegen, und eine Beschädigung beim Transport oder bei Versendung mit der Post nicht zu fürchten ist.

Die Glasspindeln gestatten die Bestimmung der specifischen Gewichte von 0,650—2,000 und etwas darüber, etwa bis 2,200 oder 2,300. Die leichteste Spindel ist benutzbar für Flüssigkeiten von 0,650—1,000 und etwas darüber, etwa bis 1,100; die mittlere Spindel dient für Flüssigkeiten von 1,000—1,400 und etwas darüber, mindestens bis 1,500; die schwerste für solche von 1,400 an aufwärts. Demgemäss beträgt das absolute Gewicht der leichtesten Spindel 650, das der mittleren 1000, das der schwersten 1400 Gewichtseinheiten, und es sinkt die mit 350 Gewichtseinheiten belastete leichteste und die unbelastete mittlere Spindel in destillirtem Wasser von 15° C., die unbelastete schwerste Spindel in einer Flüssigkeit von 1,400 specifischem Gewicht bei derselben Temperatur genau bis zur Marke ein.

Die Form der Spindeln ist etwas minder schlank und nach unten hin langsamer und weniger verjüngt als die der Wittstock'schen (siehe Fig. 1); sie werden dadurch haltbarer, erfordern verhältnissmässig weniger Flüssigkeit, und der Uebergang des Körpers in die Quecksilberkugel ist ein ganz allmähliger und bildet einen sehr stumpfen Winkel, der zum Ansetzen von Unreinigkeit oder Feuchtigkeit keinen Anlass bietet. Ein in den Hals eingekittetes Emailstäbchen trägt wie bei den Wittstock'schen Spindeln die Marke, bis zu welcher bei den Bestimmungen, event. unter Auflegen von Gewichten auf den Teller, die Spindel eingesenkt werden muss.

Fig. 1.



Da der Teller, besonders aber seine obere Fläche mit der zum Wägen oder zum Reinigen bestimmten Flüssigkeit bei normaler Benutzung niemals in Berührung kommt, ist die Gefahr einer Verletzung des Kittes durch Flüssigkeiten kaum zu fürchten, zumal nur einige wenige lösend darauf zu wirken vermögen. Auch mechanische Verletzungen sind bei der höchst geringen Menge des Kittes und der Art seiner Anwendung wenig zu besorgen; und ich habe beispielsweise 3 solcher Spindeln über 20 Jahre lang sehr häufig, auch bei Revisionsreisen, benutzt, ehe sich bei der einen der Kitt gelockert hat, bei einer andern durch Ungeschick beschädigt wurde, während er bei der dritten noch unverletzt ist. Eine vorkommende Verletzung dieser Art ist auch leicht und ohne fremde Hülfe wieder zu beseitigen; nur muss man dabei das normale absolute Gewicht der Spindel im Auge behalten. — Um aber auch jede Möglichkeit einer solchen Verletzung auszuschliessen, wurde dahin gestrebt, das Emailstäbchen mit dem Teller vollkom-

men dicht und unlösbar durch Zusammenschmelzen zu verbinden, und diese Operation ist zur grössten Zufriedenheit gelungen. Sie erschwert aber die Anfertigung der Spindeln, besonders das genaue Einblasen derselben auf das richtige Volumen so sehr, dass sie deren Preis nothwendig erhöht, wenn sich auch diese Erhöhung nach Ansatz des Fabrikanten in den sehr mässigen Grenzen von 8 Mark pro Satz von 3 Spindeln hält. Es werden nun beide Sorten von Spindeln vorräthig gehalten.

Die Gewichte bestehen aus Einsatzgewichten von Messing mit den Abstufungen 200, 100, 50 und aus Blechgewichten von Neusilber mit den Abstufungen 20, 10, 5, 2, 1, 0,5 nach Gewichts-Einheiten; diese Theilung schliesst sich also ganz dem decadischen System an, und die Summe der Gewichte ist mehr als ausreichend, um die leichteste Spindel damit abtariren zu können, Umstände, die bei den Wittstock'schen Instrumenten nicht beachtet waren. Die Gewichtseinheit beträgt 4 Centig. — Angefertigt werden diese Gewichte in der durch die Zuverlässigkeit ihrer Leistungen weit über die deutschen Grenzen hinaus berühmten Fabrik von C. Staudinger u. Co. (C. Staudinger und F. W. von Gehren) in Giessen. Sie besitzen demzufolge einen sehr hohen Grad von Genauigkeit, welcher die der gewöhnlichen sog. Präcisionsgewichte bedeutend überragt.

Das Thermometer nimmt vermöge des verhältnissmässig grossen Quecksilbergefässes sehr rasch die Temperatur seiner Umgebung an; die Theilung ist auf Milchglas bis zu halben Centesimal-Graden ausgeführt; jeder Grad besitzt eine Länge von durchschnittlich 2 Millimeter. Die Vergleichung mehrerer Thermometer mit einem in $^1/_{10}$ Centesimalgrade getheilten Normalthermometer ergab ihre vollständige Genauigkeit. — Der äussern Form nach ist die Länge des Thermometers so gewählt, dass es, in den zugehörigen Cylinder gestellt, noch etwas darüber herausragt; sein Querschnitt beträgt wenig über 1 Centimeter, und sein Volumen ist merklich geringer als das der Spindeln, so dass nicht, wie sonst so häufig, das Gefäss überläuft, wenn man statt der

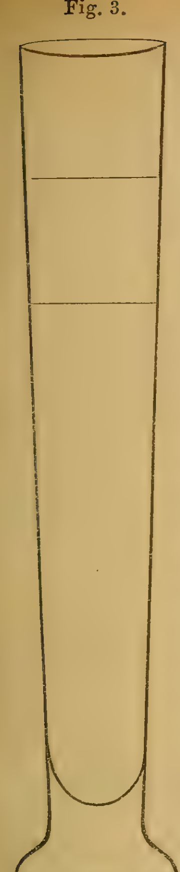
Fig. 2.



Spindel das Thermometer einbringt und bis zum Boden sinken lässt. — Da bei Bestimmung der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten deren Temperatur von erheblichem Einfluss ist, und sehr häufig durch Einsenken des Cylinders in kaltes oder laues Wasser auf eine feste Normalhöhe gebracht werden muss, so macht sich auch eine Mischung der Flüssigkeit während dessen fast ausnahmslos nöthig. Diese Mischung muss in der Regel in dem Cylinder selbst vorgenommen werden, und sie erfolgt gewöhnlich durch Umrühren mit dem Thermometer. Aber die hohe enge Flüssigkeitssäule mischt sich in dieser Weise nur langsam; es bleiben immer gern schwerere Schichten am Boden, leichtere nach oben hin unvermischt, und die Kugel des Thermometers kann bei lebhafterer Bewegung leicht brechen. Es wurde desshalb für den hier vorliegenden Zweck eine Form gesucht, welche durch Heben und Senken rasch eine gleichmässige Mischung der Flüssigkeit bewirkt; es wurde also das Quecksilbergefäss an seinem unteren Ende mit einem gläsernen Ansatz von der Form einer flachen Dose mit etwa 2,5 Centimeter Querschnitt versehen, und zeigt hiernach das Instrument die nebenstehende ebenso elegante als zweckmässige Form (Fig. 2), an welcher scharfe Winkel, Einschnürungen und Unebenheiten, welche das Reinigen und Abtrocknen erschweren könnten, vermieden sind.

Zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dient ein Hohlgefäss von Glas, das wir der Kürze wegen Cylinder nennen wollen. Es besitzt aber nicht eine cylindrische oder walzenförmige Gestalt, sondern die Form eines abgestutzten Kegels, der sich nach unten hin verjüngt, in einen halbkugelförmigen Boden ausläuft, und mit einem soliden

Fig. 3.



Glasfuss versehen ist. Seine lichte Weite beträgt oben etwa $3^3/_4$, unten etwa $2^1/_2$, seine lichte Höhe etwa 20 Centimeter, die Form ist also etwa die hierneben (Fig. 3) verjüngt angegebene. Die Wände haben gegen 3 Millimeter Glasstärke, der Rand ist oben sorgfältig abgeschliffen. Zwei Horizontallinien bezeichnen die Grenzen, bis zu denen das Gefäss mindestens gefüllt werden muss oder höchstens gefüllt werden darf, damit nach Einsenken der Spindel es weder an Flüssigkeit fehle, noch ein Theil derselben überlaufe.

Durch die Form des Cylinders wird die Menge der zu einer Wägung erforderlichen Flüssigkeit auf das geringste Maass, durchschnittlich etwa 100 Cubikcentimeter, beschränkt, und das Reinigen und Austrocknen, auch auf mechanischem Wege mittelst eines passend geformten Wischers, um so mehr erleichtert, als der Hohlraum eine ganz regelmässige Form und keinerlei scharfe Winkel oder Unebenheiten zeigt.

Die Prüfung des Instrumentes ist analog der des Wittstock'schen Aräometers (S. 122) und mit Rücksicht auf das abweichende absolute Gewicht der Spindeln (S. 121) vorzunehmen.

Der Ersatz einzelner Theile wird vorkommenden Falles durch den Fabrikanten leicht zu ermöglichen sein.

Die Leistungsfähigkeit, bezüglich die Empfindlichkeit des neuen Instrumentes wurde an Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit und verschiedener Beweglichkeit oder verschiedenem Flüssigkeitsgrade geprüft, wobei sich beispielsweise Folgendes herausstellte:

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche erwiesen, dass nach richtiger Einstellung der Spindeln weniger als eine

Gewichtseinheit genüge, um diese Stellung bei Benutzung sehr verschiedener Flüssigkeiten augenfällig zu verändern oder einen merklichen Ausschlag herbeizuführen; und dass dieser Ausschlag für ein und dieselbe Flüssigkeit proportional der Grösse des Gewichtes sei, welches den Ausschlag bewirkt, wurde die Grösse dieses Ausschlages gemessen. Es wurde zu dem Ende auf den Rand des Cylinders ein rechtwinkliges Kartenblatt so gestellt, dass an seiner aufsteigenden Kante die Stellung des Spindeltellers genau markirt werden konnte (Fig. 4); dann wurde sogleich das Ausschlagsgewicht sehr behutsam aufgelegt, und nach ruhigem Einspielen wiederum die Stellung des Tellers am Kartenblatt markirt, und die Differenz gemessen. Man könnte statt des Kartenblattes auch unmittelbar einen Maassstab anwenden; mir schien jedoch beim Vergleich das erste Verfahren einfacher und sicherer. Da zwischen beiden Markirungen ein Zeitraum von nur etwa ½ Minute liegt (mit Ausnahme schwerbeweglicher Flüssigkeiten wie Glycerin), so sind Temperaturveränderungen kaum zu erwarten und konnten bei meinen Versuchen nicht wahrgenommen werden.

Fig. 4.

In den nachstehenden Fällen wurde immer eine ganze Gewichtseinheit als Ausschlagsgewicht angewendet, nur bei Aether musste dieselbe wegen der Grösse des Ausschlages auf die Hälfte reducirt werden. Die Beobachtungstemperatur betrug 15° C. oder wich davon nur wenig ab.

Der durch Auflegen von einer Gewichtseinheit oder 0,001 bewirkte dauernde Ausschlag betrug für:

Aether von 0,725 bei 16° C. (½ Gew. Einht. 7 Millimeter)	14 Millimeter.
Spiritus von 0,819 bei 15° C.	9 „
Essigäther von 0,906 bei 16° C.	7,5 „

Spiritus von 0,896 bei 15° C.	4,5 Millimeter.
Wässriges Ammoniak von 0,964	4,5 „
Baumöl von 0,914	4,5 „
Chloroform von 1,488 bei 16° C.	4 „
Pottaschenlösung von 1,330	4 „
Glycerin von 1,230	3,5 „
Kochsalzlösung von 1,100	3 „
Eisenchloridlösung von 1,450	2,5 „
Schwefelsäure von 1,839	2,5 „

$^1/_{10}$ Gewichtseinheit oder 0,0001 bewirkte bei Aether noch nahezu $1^1/_2$, bei Spiritus 1 Millimeter Ausschlag, wie mit Gewichten dieser Grösse direct nachgewiesen wurde. Aber auch bei den minder empfindlichen Flüssigkeiten, wie Eisenchlorid und Schwefelsäure bringt $^1/_4$ Gewichtseinheit noch einen merklichen Ausschlag, etwa $^1/_2$ Millimeter betragend, hervor. Je weniger beweglich eine Flüssigkeit ist, desto mehr Zeit wird natürlich bis zur richtigen Einstellung vergehen; für Glycerin von 1,230 beträgt sie z. B. 2—3 Minuten.

Man sieht hieraus, dass die Empfindlichkeit des Instrumentes so gross ist, als nur irgend erforderlich und wünschenswerth. Die Genauigkeit ergiebt sich beiläufig noch aus der freilich für ein richtiges Instrument selbstverständlichen Thatsache, dass eine Flüssigkeit von etwa 1,1 und von etwa 1,5 specifischem Gewicht bei der Wägung bis zur vierten Decimale einschliesslich ganz genau dasselbe Resultat ergiebt, wenn man dazu abwechselnd die leichteste und die mittlere, bezüglich die mittlere und die schwerste Spindel verwendet.

Die Preisverhältnisse zwischen den einzelnen Instrumenten stellen sich nach den Preiscouranten hervorragender Handelshäuser und Fabrikanten etwa folgendermaassen:

Scalenaräometer mit 5 Spindeln, 1 Thermometer, 1 Cylinder in Etui	26 ℳ.
Scalenaräometer mit 6 Spindeln, 1 Thermometer, 1 Cylinder in Etui	31,5 „

Scalenaräometer mit 7 Spindeln, 1 Thermometer, 1 Cylinder in Etui	33	*M.*
Scalenaräometer mit 7 Spindeln, 1 Thermometer, 1 Cylinder in Mahagonikasten	36	„
Mohr'sche Waage	37,5	„
Westphalsche Waage mit 1 Reservedraht und 1 kleinem Werkzeug zum Drahtbiegen	44,5	„
Wittstock'sches Aräometer mit 2 Spindeln, Gewichten, 1 Thermometer, 1 Cylinder	40,5	„
Das neue complette Besteck (S. 126) mit verkittetem Emailstäbchen	42	„
Das neue complette Besteck „ mit verschmolzenem Emailstäbchen	50	„

Unter Berücksichtigung der sehr bedeutenden Vortheile, welche das neue Instrument gewährt, namentlich in Bezug auf Zuverlässigkeit, Empfindlichkeit, Leichtigkeit des vollständig ausreichenden Prüfungsverfahrens, geringen Zeitaufwand beim Gebrauch und Leichtigkeit der Reinigung und des Trocknens nach demselben, Ersatzfähigkeit einzelner Theile ohne unverhältnissmässige Kosten und Schwierigkeiten, muss auch der obige Preis, zumal im Hinblick auf die Correctheit und Eleganz der gesammten Ausführung, als ein höchst bescheidener gelten.

Vom Standpunkt des Apothekers und Revisors aber sollte die Herstellung eines nach allen Richtungen so musterhaften Instrumentes mit Freude und Anerkennung begrüsst, und die gesetzliche Einführung desselben als Normalaräometer für Apotheken-Revisionen mit allen Kräften angestrebt werden. Eine Eichung desselben dürfte für diesen Zweck ganz entbehrlich sein, da nach den obigen Angaben die Prüfung ohne alle Schwierigkeit und mit geringem Zeitaufwand in jeder Apotheke, in jedem chemischen Laboratorium auszuführen ist, ohne dass dazu besondere Hülfsmittel oder besondere Sachkenntnisse gehören. Auch darf man niemals vergessen, dass die Eichung höchstens den Beweis dafür liefern kann, dass zur Zeit ihrer Ausführung der geeichte Gegenstand den gesetzlichen Anforderungen entsprach;

ist derselbe aber Veränderungen ausgesetzt, welche nicht nothwendig augenfällig sind, so hört die etwaige Beweiskraft der zuvor erfolgten Eichung von selbst auf und die zeitweise sachgemässe Nachprüfung muss an ihre Stelle treten. Auch für die Revisions-Commissarien selbst muss es viel werthvoller sein, die Zuverlässigkeit ihrer Instrumente in jedem Augenblick selbst prüfen und beweisen zu können, als sich auf das Zeugniss eines vielleicht nur ganz empirisch gebildeten Eichmeisters berufen zu müssen. Sollten aber doch aus manchen unverwerflichen Gründen die Revisions-Commissionen zum ausschliesslichen Gebrauch geeichter Aräometer angewiesen werden, so könnte desshalb doch dem Apotheker die bisherige Freiheit, seine specifischen Gewichte unter Verantwortlichkeit für ihre Richtigkeit nach jeder beliebigen Methode zu bestimmen, unverkümmert gewahrt bleiben.

Giessen, d. 30. Mai 1876.

Beiträge zur Kenntniss essbarer Pilze.

Von A. v. Lösecke-Hildburghausen.

Essbare und giftige Pilze sind schon früher Gegenstand der Untersuchungen vieler Chemiker gewesen. Von solchen sind namentlich zu erwähnen Apoiger, Braconnot, Bolley, Bornträger, Borscow, Bouillon-Lágrange, Bondier, Gmelin, Gobley, Kaiser, Knop, Koppe, Lefort, Payen, Pelouze, Schmiedeberg, Schnedermann, Wolf u. A. Die Thätigkeit dieser Chemiker erstreckte sich besonders darauf, die einzelnen in den Pilzen vorkommenden Bestandtheile kennen zu lernen und so fanden sie Bassorin, Dextrin, Fungin, Mycetid, Viscosin, Säuren u. dergl. allgemeiner verbreitete Stoffe oder auch giftige, wie Agaricin, Bulbosin, Muscarin.

Weniger Rücksicht wurde dagegen auf den Nahrungswerth der Pilze genommen. Seitdem jedoch die analytische Thätigkeit der Chemiker sich eingehender anfänglich mit der Zusammensetzung der Futtermittel in Bezug auf deren Nährwerth, und später mit der der Nahrungsmittel für Menschen

befasste, wurden auch essbare Pilze nach dieser Richtung hin untersucht. Es waren O. Kohlrausch (Ueber die Zusammensetzung einiger essbarer Pilze; Inaug. Dissert. Göttingen 1867) und O. Siegel (Beiträge zur Kenntniss essbarer Pilze, Inaug. Dissert. Göttingen 1870), welche, soviel mir bekannt, hiermit den Anfang machten. Der Erstere untersuchte den Champignon, Agaricus campestris, die Lorchel, Helvella esculenta und die Spitzmorchel, Morchella conica, der Letztere den Steinpilz, Boletus edulis, den Eierschwamm, Cantharellus cibarius, den Ziegenbart, Clavaria flava, die essbare Morchel, Morchella esculenta und die Trüffel, Tuber.

Da es nun aber ausser diesen 8 am meisten geschätzten Arten noch eine grosse Anzahl z. Th. ebenso schmackhafter Pilze giebt, die vor einigen jener den Vorzug haben, dass sie stellenweise leichter und in reichlicherer Menge zu haben sind, so unternahm ich es, eine weitere Anzahl in ähnlicher Weise wie die oben genannten Herren auf ihren Nahrungswerth zu untersuchen. Ich hatte in den letzten 2 Jahren Gelegenheit, zu dem Behufe 16 Arten zu sammeln und hoffe später weitere Beiträge liefern zu können.

Mein Augenmerk richtete sich auf dieselben Stoffe, die bei Kohlrausch's und Siegel's Arbeiten berücksichtigt worden sind, mit dem Unterschiede jedoch, dass die quantitative Analyse der Asche wegen Mangel an Zeit unterbleiben musste.

I. *Untersuchungs-Verfahren.*

1. Trockensubstanz.

Von den mindestens 2 Tage nach Regen über der Erde abgeschnittenen und gesammelten Pilzen wurden nach sorgfältiger Entfernung aller Unreinigkeiten, Sand u. dergl., 100—150 g. und zwar Stiele und Hüte, Lamellen und resp. Röhren in natürlichem Verhältnisse, in dünne Scheiben zerschnitten und in einer flachen Porzellanschale anfänglich in mässiger Wärme, schliesslich auf dem Dampfbade so lange ausgetrocknet, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr zu bemerken war, und darauf gewogen.

2 a. Rohfaser.

Die Bestimmung der Rohfaser geschah nach einer Methode von Dr. E. Wolff, (Anleit. zur chem. Untersuchung landwirthsch. wichtiger Stoffe) 20 bis 30 g. der gleichfalls frischen und feinzerschnittenen Pilzsubstanz wurden mit 50 C.C. 5 % iger Schwefelsäure und 150 C. C. destillirten Wassers in einer Kochflasche unter Ersetzen des verdunsteten Wassers ½—1 Stunde gekocht, zum Absetzen hingestellt und nachher die völlig klare Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen und abpipettirt. Der Rückstand, in gleicher Weise zweimal nacheinander mit je 200 C.C. Wasser ½—1 Stunde gekocht, wurde nach Entfernung der Flüssigkeit mit 50 C. C. 5 % iger Kalilauge und 150 C.C. Wasser und darauf zweimal mit 200 C.C. Wasser je ½—1 Stunde in der Siedhitze behandelt. Die so erhaltene ausgekochte Masse wurde auf gewogenem Doppelfilter gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Der Inhalt des Filters wurde verbrannt und das Gewicht der Asche von dem der Faser abgezogen; auf diese Weise ergab sich die aschefreie Menge der Rohfaser. Da dieselbe aber nach Wolff keine reine Cellulose ist, sondern ein Gemenge von dieser und mehr oder weniger anderen Stoffen, so wurde mit der Fistulina hepatica, welcher Pilz sich durch langfaseriges Gefüge auszeichnet, ein Versuch angestellt, um den Gewichtsunterschied zwischen Rohfaser und reiner Cellulose festzustellen.

2 b. Cellulose.

3 g. trockner Pilzsubstanz von Fistulina hepatica, entsprechend 20 g. frischer Masse, wurden nach einander mit Wasser, Weingeist und Aether ausgezogen, der Rückstand (1,90 g.) noch weiter zerkleinert und 14 Tage lang mit einer Mischung von 0,8 g. chlorsauren Kalis und 12 g. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur in einem verschlossenen Glase macerirt. Der Inhalt des Glases alsdann mit etwas Wasser übergossen,

wurde auf einem Filter gesammelt, erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf bei c. 60° C. in verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1:50) 1 Stunde in einem Becherglase digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand erst mit kaltem ammoniakhaltigem Wasser, dann nach einander mit kaltem und heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Das Gewicht der so gewonnenen Cellulose war von dem der Rohfaser so sehr different, dass zur weiteren Prüfung bei nächster Gelegenheit wiederholte Versuche angestellt werden müssen und sollen.

3. Fett.

Von der bei 100° getrockneten, fein zerriebenen und abermals getrockneten Pilzmasse wurde allemal ein Quantum von 2—3 g. 3 mal nach einander mit Petroleumäther c. 15 Minuten in der Siedhitze behandelt, die Flüssigkeit jedesmal abfiltrirt und der Filterrückstand noch einigemale mit Petroleumäther nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate, erst in einem Becherglase und endlich auf einem Uhrglase bei 100° erwärmt, bis das Gewicht constant blieb, ergaben die Menge des Fettes, welches dickflüssig und mehr oder weniger gelb gefärbt war.

4. Asche.

Behufs Bestimmung des mineralischen unverbrennlichen Rückstandes wurde 2—3 g. trockner Pilzsubstanz in einem Platintiegel vorsichtig verkohlt, die Kohle im Tiegel sorgfältig zerrieben und so lange geglüht bis der Rückstand vollkommen weiss gebrannt war und darauf sofort gewogen.

Qualitativ wurden nachgewiesen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor. Es waren mithin die für die Ernährung wichtigsten Mineral-Bestandtheile vorhanden.

5. Stickstoff resp. Proteïn.

Der Gehalt der Pilze an Stickstoff wurde nach der Varrentrapp-Will'schen Methode bestimmt und zu dem Zwecke

0,8—1,0 g. der trocknen zerriebenen Pilzmasse mit Natronkalk verbrannt. Es diente dazu ein Gasverbrennungsofen nach Münzel (?), welcher sich durch seine bequeme Handhabung, reinliches Operiren und leichte Regulirung der Flammen ganz besonders empfiehlt.

Die Verbrennungsproducte wurden in eine genau abgemessene Menge Normalschwefelsäure eingeleitet und nach Beendigung der Verbrennung die Flüssigkeit in der Vorlage mit Barytwasser titrirt. Die resultirende Menge Stickstoff mit 6,25 multiplicirt ergab den Gehalt an Proteïn.

6. Kohlehydrate und Extractivstoffe.

Nach Abzug des Wassers, der Faser, Asche, des Fettes und der Proteïnmenge ergab sich der Rest als Extractivstoffe und Kohlehydrate für die wasserfreie Substanz.

II. *Untersuchungsobjecte und Resultate.*

1. Agaricus (Pholiota) mutabilis Sch. Veränderlicher Blätterpilz. Stockschwamm. Hut anfangs gewölbt und schwach genabelt, später flach bis eingedrückt, bis 5 Cm. breit, kahl, mit dünnen, bei feuchter Luft gewässertem Rande, in der Jugend dunkel gelblich bis zimmtbraun, später verblassend, lederfarbig; Lamellen dicht, gelbbraun; Stiel veränderlich lang und dick, erst voll, dann hohl, steif, oft gekrümmt, oben blass, unten dunkelbraun, weiss mit erst blassem, später braunem Ringe und feinen Schüppchen besetzt.

Findet sich besonders an alten Buchen-, aber auch an Erlen- und andern Baum-Strünken, gesellig, vom Frühjahre bis zum Herbste. Geschmack angenehm, etwas an Zwiebeln erinnernd. Sehr beliebt.

Enthält in 100 Th. frischer, 100 Th. trockner Substanz:

	100 Th. frischer	100 Th. trockner Substanz
Wasser	92,88	—
Faser	0,62	8,70
Fett	0,17	2,40
Asche	0,46	6,46

Proteïn	1,40	19,73
Kohlehydr. u. Extr.-St.	4,47	62,71

2. Agaricus (Clitopilus) Prunulus Scop. Pflaum-Blätterpilz. Mehlschwamm. Hut wässrig fleischig, erst gewölbt oder breit genabelt, bis 8 Cm. breit, glatt, weisslich bis blass grau-blau, mit etwas umgebogenem Rande; Lamellen entfernt, die längeren am Stiele herablaufend, weiss, rosa oder grauroth; Stiel 5—8 Cm. hoch, nackt, glatt, oft excentrisch, am Grunde verdickt, weisslich; Fleisch weisslich; Geschmack angenehm, schwach säuerlich; Geruch nach frischem Mehle. Einzeln oder gesellig an schattigen, feuchten Waldplätzen zu empfehlen.

Enthält in 100 Th. frischer, 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	89,25	—
Faser	0,81	7,53
Fett	0,14	1,38
Asche	1,61	15,00
Proteïn	4,11	38,32
Kohlehydr. u. Extr.-St.	4,08	37,77.

3. Agaricus (Lepiota) excoriatus Schaeff. Geschundener Blätterpilz. Hut erst eiförmig, später ausgebreitet, schwach gebuckelt, 5—10 Cm. breit, weisslich, oft braun angelaufen, erst glatt, später rauh, am Rande schuppig; Lamellen weisslich, gekerbt, Stiel bis 10 Cm. lang, erst voll, später hohl, langfaserig, am Grunde schwach verdickt, mit weissem, häutigem und beweglichem Ringe; Fleisch zart, weiss; Geschmack angenehm. Auf Brachäckern, Wiesen und Triften zu empfehlen.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trocker Substanz:

Wasser	91,25	—
Faser	0,82	9,37
Fett	0,45	5,14
Asche	0,38	4,34
Proteïn	2,69	30,79
Kohlehydr. u. Extr.-St.	4,41	50,36.

4. Agaricus (Lepiota) procerus Fries. Hoher Blätterpilz. Parasol- oder Regenschirmpilz. Hut anfänglich eiförmig, graubraun, dann glockig, endlich ausgebreitet, stark gebuckelt, 8—30 Cm. breit, hellgraubraun, nach dem Rande mit dachziegeligen Schuppen; Lamellen dicht, weiss; Stiel bis 30 Cm. hoch, walzenförmig, kleinschuppig, bräunlich weiss, hohl, mit lederartigem, beweglichem Ringe, am Grund stark knollig verdickt; Fleisch weiss, trocken; Geschmack und Geruch angenehm. Häufig in Nadelwäldern im Sommer. Seines etwas faserigen und trocknen Fleisches wegen nur in der Jugend geniessbar.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	84,00	—
Faser	1,11	6,93
Fett	0,57	3,60
Asche	1,12	7,00
Proteïn	4,65	29,08
Kohlehydr. u. Extr.-St.	8,55	53,39.

5. Agaricus (Armillaria) Melleus Vahl. Honiggelber Blätterpilz. Hallimasch. Hecken- oder Herbstschwamm. Hut in der Jugend gewölbt, später verflacht bis vertieft, 3—10 Cm. breit, gelblich, gelbbräunlich, schmutzig graulich, oft röthlich-braun, mit vielen, später dunkler werdenden Schuppen und Flocken; Lamellen entfernt, herablaufend, weisslich, im Alter bräunlich gefleckt; Stiel 5 bis 15 Cm. hoch, walzig gekrümmt, am Grunde meist schwach verdickt, voll, fleischfarbig bis schmutzig braungelb, mit erst weissen, später dunklen Schuppen und abstehendem oder hängendem, feinhäutigem, weisslich- bis schmutzig-gelbem Ringe; Fleisch weiss; Geruch angenehm; Geschmack süsssäuerlich. Häufig in Rasen an faulenden Baumstämmen und Wurzeln. Die jungen Pilze werden viel genossen.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	86,00	—
Faser	0,81	5,78
Fett	0,73	5,21

Asche	1,05	7,50
Proteïn	2,27	16,26
Kohlehydr. u. Extr.-St.	9,14	65,25.

6. Agaricus (Pleurotus) ulmarius Bull. Ulmen-Blätterpilz. Hut flach gewölbt, oft halbkreisrund, bis 12 Cm. breit, hell grau, blassbräunlich oder gelbbraungrau, oft gefleckt; Lamellen einfach, ziemlich dicht, ausgerandet, weiss; Stiel 2—5 Cm. lang, dick, excentrisch, gekrümmt, fast knollig; Geruch angenehm; Geschmack frisch bitterlich, nach dem Kochen nicht unangenehm. Im Herbste an alten Stämmen verschiedener Bäume.

Ist weniger zu empfehlen.

Enthält	in 100 Th. frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	84,67	—
Faser	0,95	6,26
Fett	0,49	3,20
Asche	1,94	12,65
Proteïn	4,02	26,26
Kohlehydr. u. Extr.-St.	7,93	51,63

7. Agaricus (Phlegmacium) caperatus Pers. Runzeliger Blätterpilz. Fleischschwamm. Schulmeister. Hut erst eiförmig, stumpf, später ausgebreitet, am Rande riffig, 2—10 Cm. breit, gelblich bis gelblichgrau, mit zarten, weissen, oft seidenartigen Fasern oder Flöckchen; Lamellen dicht, gesägt, schmutzig gelbgrau; Stiel 8—12 Cm. hoch, voll, glatt, weisslich, oben schuppig-fädig, mit zurückgeschlagenem Ringe; Geschmack angenehm. In Wäldern im Sommer und Herbste.

Wird vielfach gegessen:

Enthält	in 100 Th. frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	90,67	—
Faser	1,15	12,32
Fett	0,19	2,11
Asche	0,56	6,02
Proteïn	1,91	20,53
Kohlehydr. u. Extr.-St.	5,52	59,02.

8. Agaricus (Collybia) oreades Bolt. Oreaden-Blätterpilz. Herbstmusseron, Suppenpilz, Rainschwämmchen. Hut erst stumpf, kegelförmig, dann ausgebreitet, genabelt, bis 5 Cm. breit, kahl, lederfarbig oder rehbraun, mit ebenem, später gestreiftem Rande; Lamellen entfernt, ungleich, schmutzig weiss; Stiel 2—8 Cm. hoch, derb, schlank, faserig-voll, gelbbraun, oben kahl, unten schuppig; Geschmack und Geruch angenehm gewürzhaft. Vom Frühjahre bis zum Spätherbste häufig an Ackerrainen, auf Wiesen u. s. w. Er ist seiner Schmackhaftigkeit wegen sehr zu empfehlen, sowohl als Gemüse als auch als Gewürz. Dieser Pilz entwickelt abgeschnitten beim Stehen an der Luft Blausäure (cf. dies. Zeitschr. Juli 1871), was jedoch seiner Verwendbarkeit keinen Abbruch thut, da die Menge jener Säure gering ist und sich beim Kochen verflüchtigt. Der von mir mehrfach wiederholte Versuch, aus dem Pilze Amygdalin zu gewinnen hat stets negative Resultate gegeben, und bleibt die Frage nach der Ursache der Blausäureentstehung noch eine offene.

Enthält	in 100 Th. frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	91,75	—
Faser	0,67	8,12
Fett	0,19	2,40
Asche	0,87	10,57
Proteïn	2,93	35,57
Kohlehydr. u. Extr.-St.	3,59	43,34.

9. Boletus bovinus L. Ochsen-Röhrenpilz. Hut polsterförmig, mehr oder weniger ausgebreitet, 5—10 Cm. breit, röthlich-gelb bis bräunlich-roth, feucht klebrig, dünnrandig; Röhren eckig, wenig herablaufend, zusammengesetzt, erst graugelb, später rostbraun; Stiel 5—10 Cm. lang, fest glatt, röthlichbraun, ohne deutlichen Ring oder Schleier; Fleisch weich, saftig, weiss oder gelbröthlich, unveränderlich auf der Bruchfläche; Geschmack süsslich. Besonders in Nadelwäldern im Sommer und Herbste.

Nur jung zu empfehlen.

Enthält in 100 Th.	frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	91,34	—
Faser	0,72	8,31
Fett	0,41	4,80
Asche	0,52	6,00
Proteïn	1,49	17,24
Kohlehydr. u. Extr.-St.	5,52	63,65.

10. Boletus elegans Schum. (B. flavus Krbhz.) Schöner Röhrenpilz. Hut polsterförmig, später flach, bis 10 Cm. breit, schmierig, goldgelb bis braun; Röhren klein, einfach, herablaufend, gelb bis braun; Stiel 5—10 Cm. hoch, fest, ungleich, gelb, roth, oberhalb des weissen, gelbwerdenden und zerfallenden Ringes punctirt; Fleisch saftig, blassgelb, auf dem Bruche sehr schwach violet anlaufend; Geruch schwach; Geschmack süsslich. In Nadelwäldern im Sommer und Herbste. Besonders jung essbar.

Enthält in 100 Th.	frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	91,10	—
Faser	0,60	6,74
Fett	0,13	1,60
Asche	0,53	6,00
Proteïn	1,88	21,21
Kohlehydr. u. Extr.-St.	5,75	64,45.

11. Boletus granulatus L. (B. circinnans Pers.) Bekörnter Röhrenpilz. Schmeerling. Hut anfangs kuglich, polsterartig, 5—8 Cm. breit, uneben, schmierig, braun, mit scharfem, nacktem Rande; Röhren angewachsen, kurz, einfach, gelb, mit gleichen, rundlichen, feingekörnten Mündungen; Stiel 5—8 Cm. lang, ziemlich steif, voll, gelblich, oben mit gelblichen, später braun und schwarz werdenden Pünktchen, ohne Ring; Fleisch gelblich; Geruch und Geschmack angenehm. Vom Frühjahre bis in den Herbst in Bergwäldern. Jung zu empfehlen.

Enthält in 100 Th.	frischer,	in 100 Th. trockner Substanz:
Wasser	88,50	—
Faser	0,82	7,13

Fett	0,23	2,04
Asche	0,75	6,42
Proteïn	1,61	14,02
Kohlehydr. u. Extr.-St.	8,09	70,39.

12. Boletus luteus L. (B. annulatus Pers.). Gelber Röhrenpilz. Pomeisel. Steigsitzer. Ringpilz. Butterpilz. Doppeltes Schafeuter. Schmalzling. Hut polsterig, gebuckelt, oft in der Mitte rund zugespitzt, 5—15 Cm. breit, braun, schmierig; Röhren einfach, gelb, fast eckig; Stiel fast walzig, 5—10 Cm. hoch, voll, weisslich, mit erst weissem, später braunem Ringe, oberhalb dessen gelblich und punctirt; Fleisch weiss, unveränderlich.

In feuchten Nadelwäldern, einzeln oder gesellig, im Sommer und Herbste; ziemlich verbreitet und zu empfehlen.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	92,25	—
Faser	0,80	10,32
Fett	0,29	3,80
Asche	0,49	6,39
Proteïn	1,72	22,24
Kohlehydr. u. Extr.-St.	4,45	57,25.

13. Polyporus ovinus Fries. (Bol. ovinus Schaeff.) Schaf-Löcherpilz. Schafeuter. Hut rundlich, lappig, erst weisslich, dann gelblich, rissig oder feinschuppig, endlich gelbbraun, mit etwas eingerolltem, weissem Rande, bis 15 Cm. breit; Poren klein, rund, erst weiss, später gelblich; Stiel 2—3 Cm. hoch, ungleich, gebogen, am Grunde knollig, weiss bis gelblich; Fleisch weiss; Geschmack angenehm. Gruppenweise in Nadelwäldern im Spätsommer und Herbste. Ist nur jung zu verwerthen, da das Fleisch bald zähe wird (färbt sich beim Trocknen intensiv gelb), und muss erst mit heissem Wasser abgebrüht werden.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	91,00	—
Faser	2,00	22,22
Fett	0,86	9,60

Asche	0,21	2,33
Proteïn	1,20	13,34
Kohlehydr. u. Extr.-St.	4,73	52,51.

14. Fistulina hepatica Fries (Bolet. hepaticus P.) Leberfarbiger Röhren-Zungenpilz. Leberpilz. Blut- oder Nussschwamm. Leber- oder zungenförmige, gerundete oder längliche, einfache oder getheilte Lappen bildend; einzeln oder in Rasen, fast stiellos, bis 30 Cm. gross, fleischig, saftig, erst blutroth, rothgefleckt, oder roth- und weiss-streifig, später braunroth; Röhren 10—12 Mm. lang, weisslich oder gelblich; Geruch angenehm; Geschmack säuerlich.

An alten Laubbaumstämmen im Spätsommer und Herbste. Ist wegen seiner faserigen Fleischsubstanz nicht gerade sehr zu empfehlen, jedoch in der Jugend geniessbar; später tropft er blutartig, erhärtet und wird ungeniessbar. Ausgezeichnet durch seine Grösse; Prof. Büchner fand ein Exemplar von $1^1/_4$ Meter Länge, $^1/_3$ Meter Breite und $7^1/_2$ Kil. Gewicht.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz

Wasser	85,00	—
Faser	1,95	13,00
Fett	0,12	0,81
Asche	0,94	6,33
Proteïn	1,59	10,60
Kohlehydr. u. Extr.-St.	11,40	69,26.

15. Clavaria Botrytis Pers. Traubiger Kaulenpilz. Der ganze Pilz bis 10 Cm. im Durchmesser; Stamm fast knollenartig, fleischig, dicht, immer weiss, aussen röthlich, ästig; Aeste meist kurz, ungleich, wiederum verästelt; Aestchen kurz, gezahnt, mit röthlichen bis rothbräunlichen Spitzen; blumenkohlartig; Fleisch fest, weiss, nicht zähe.

Häufig in Nadelwäldern im Spätsommer und Herbste. Schmackhaft und empfehlenswerth.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	89,35	—
Faser	0,73	6,85

Fett	0,29	2,80
Asche	0,66	6,23
Proteïn	1,31	12,32
Kohlehydr. u. Extr.-St.	7,66	71,80.

16. Lycoperdon Bovista seu giganteum Linné. (L. maximum Schaeff. Bovista gigantea Nees. Langermannia gigantea Rostk.). Gemeiner oder Riesen-Flockenstreuling. Staubpilz. Bovist. Wolfsrauch. Wundschwamm. Kuglich oder niedergedrückt, stiellos, bis 30 Cm. und darüber im Durchmesser; Peridin (Hülle) erst weiss, allmählig gelblich und braun werdend, aufspringend; Inhalt erst weiss, im Alter braunwerdend und verstäubend.

Auf Wiesen, in Grasgärten u. s. w. im Sommer und Herbste.

In der Jugend, solange der Pilz noch rein weiss ist, gebraten wohlschmeckend.

Enthält in 100 Th. frischer, in 100 Th. trockner Substanz:

Wasser	86,92	—
Faser	1,43	10,93
Fett	0,41	3,20
Asche	1,20	9,18
Proteïn	6,62	50,64
Kohlehydr. u. Extr.-St.	3,42	26,05

III. *Zusammenstellung und Vergleichung.*

Wenn man die in nachstehender Tabelle übersichtlich angeführten Resultate mit den Analysen anderer Nahrungsmittel vergleicht, von denen gleichfalls einige mit aufgenommen sind, so ergiebt sich, dass der Nahrungswerth der Pilze den vieler vegetabilischer Nahrungsmittel übersteigt und sich dem der verschiedenen Fleischsorten nähert, und dass es wünschenswerth erscheint, die vielfach missachteten Pilze möchten mehr und allgemeinere Anerkennung finden als bisher.

	Wasser	Trocken-substanz	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh. Extr.	Faser	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh. Extr.	Faser
1. Fistulina hepatica	85.00	15,00	1,59	0,94	0,12	11,40	1,95	10,60	6,33	0,81	69,26	13,00
2. Clavaria Botrytis	89.35	10,65	1,31	0,66	0,29	7,66	0,73	12,32	6.23	2,80	71,80	6,85
3. Polyporus ovinus	91,00	9,00	1,20	0,21	0,86	4,73	2,00	13,34	2,33	9,60	52,51	22,22
4. Boletus granulatus	88.50	11.50	1,61	0,75	0,23	7,49	0,82	14,02	6,42	2,04	70,39	7,13
5. Agaricus melleus	86,00	14,00	2,27	1,05	0,73	9,14	0,81	16,26	7,50	5,21	65,25	5,78
6. Boletus bovinus	91.34	8,66	1,49	0,52	0,41	5,52	0,72	17,24	6,00	4,80	63,65	8,31
7. Agaricus mutabilis	92.88	7,12	1,40	0,46	0,17	4,47	0,62	19,73	6,46	2,40	62,71	8,70
8. Boletus elegans	91.10	8,90	1,88	0,53	0,14	5,75	0,60	21,21	6.00	1,60	64,45	6.74
9. Agaricus caperatus	90,67	9.33	1,91	0,56	0,19	5,52	1,15	20,53	6,02	2,11	59,02	12,32
10. Boletus luteus	92.25	7.75	1,72	0,49	0,29	4,45	0,80	22,24	6.39	3,80	57,25	10,32
11. Agaricus ulmarius	84,67	15.33	4,02	1,94	0,49	7,93	0,95	26,26	12,65	3,20	51,63	6.26
12. Agaricus Procerus	84,00	16,00	4,65	1,12	0,57	8,55	1,11	29,08	7,00	3,60	53,39	6,93
13. Agaricus oreades	91.75	8,25	2,93	0,87	0,19	3,59	0.67	35,57	10,57	2,40	43,34	8,12
14. Agaricus Prunulus	89,25	10,75	4,11	1,61	0,14	4,08	0.81	38,32	15,00	1,38	37,77	7,53
15. Agaricus excoriatus	91.25	8.75	2,69	0,83	0,45	4,41	0,82	30,79	4,34	5,14	50,36	9,37
16. Lycoperdon Bovista	86,92	13.08	6,62	1,20	0,41	3,42	1,43	50,64	9,18	3,20	26,05	10,93
17. Boletus edulis	—	—	—	—	—	—	—	22,82	6,22	1,98	62,43	6,55
18. Cantharellus cibarius	—	—	—	—	—	—	—	23,43	8,19	1,38	57.53	9,47
19. Clavaria flava	—	—	—	—	—	—	—	24,43	9,75	2,13	56,75	6,94
20. Morchella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	33,90	9,74	1,71	48,07	6,58
21. Tuber cibarium	—	—	—	—	—	—	—	36,32	9,73	2.48	23.00	28.31
22. Morchella conica	—	—	—	—	—	—	—	36,25	8,97	1.52	44,11	6,20
23. Helvella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	26,31	—	2.25	55,52	6,89
24. Agaricus campestris	—	—	—	—	—	—	—	20,63	5,30	1.79	64.89	7,39
25. Kalbfleisch	62,30	37,70	16,60	4,48	16,60	—	—	44,03	—	—	—	—
26. Ochsenfleisch	54,00	46,00	17,80	5,56	22,60	—	—	38,70	—	—	—	—
27. Linsen	14,50	85,50	23,80	3,00	2,60	52,00	6,90	27,83	—	—	—	—
28. Erbsen	14,30	85,70	22,40	2,50	2,50	51,60	9.20	26,13	—	—	—	—
29. Roggenmehl	14,00	86,00	10,50	1,60	1,60	70,80	1,50	12,20	1,86	1,86	82,32	1,74
30. Weizenmehl	12,60	87,40	11,00	0,70	1,20	73,00	0.70	13,62	0,80	1,37	83,52	0,80
31. diverse Kohlarten	80.00–	7,00—	2,28—	—	0,12—	2,14—	0,93—	14,90—	—	1,50—	30,20—	9,20—
	93,00	20,00	5,63	—	0,77	11,24	1,81	36,90		5,40	58,30	19,30
32. diverse Rübenarten	81,00—	8,00—	1,00—	0,70—	0,10—	8,40—	1,00—	5,43—	=	—	—	—
	92,00	19,00	1,60	1,00	0,20	15,40	1,70	12,32				

No. 17—21 nach Kohlrausch. No. 22—24 nach Siegel, No. 25—32 aus Mentzels u. v. Lengerke-Kalender.

Reagenz auf Alkaloïde.

Vorläufige Mittheilung.

Von Dr. R. Godeffroy, Privatdocent in Giessen.

Mit der Untersuchung von Alkaloïden beschäftigt, fand ich, dass auch Antimontrichlorid $Sb\,Cl^3$ und Eisenchlorid $Fe^2\,Cl^6$ als Unterscheidungsreagentien für gewisse Alkaloïde gebraucht werden können.

Es entstehen nemlich in den salzsauren Lösungen von Aconitin, Atropin, Chinin, Cinchonin, Piperin, Strychnin und Veratrin mit Antimontrichlorid weisse oder gelbe Niederschläge; während dies bei Coffeïn und Morphin nicht der Fall ist.

Ferner geben die salzsauren Lösungen von Aconitin, Piperin, Strychnin und Veratrin mit Eisenchlorid gelbe oder rothe Niederschläge, Atropin, Chinin, Cinchonin, Coffeïn und Morphin dagegen nicht.

Ich behalte mir vor die Zusammensetzung dieser Niederschläge zu untersuchen und ob die angeführten Reagentien sich auch zur Auffindung von Alkaloïden bei toxicologischen Untersuchungen als geeignet erweisen dürften.

Giessen im Juli 1876.

Experimentelle Studien über die Infusa.

Von Professor Dr. Falck in Marburg.

(Fortsetzung.)

Zwölfter Artikel.

Radix Rhei.

Rhabarber.

Zu allen Versuchen wurde grob gepulverter Rhabarber genommen.

Zur 1. Frage.

Aus 5 g. Rhabarber wurden 10 Infusa und ebensoviele Colaturen hergestellt. Die Verhältnisse der letzteren waren diese:

No. 1 roth, etwas trübe, mit Aetzkali versetzt dunkelroth, leuchtend;
„ 2 rothgelb, mit Kali versetzt dunkelroth, etwas heller;
„ 3 gelb, mit Kali versetzt roth;
„ 4 und 5 hellgelb, mit Kali versetzt roth;
„ 6 blassgelb;
„ 7 beinahe wasserhell;
„ 8 bis 10 wasserhell.

Mit Aetzkali konnten Spuren des Farbstoffes bis in das 9. Infusum verfolgt werden. Der 10. Aufguss war frei davon.

Nach diesen Beobachtungen ist der Rhabarber mit etwa 10 Infusionen zu erschöpfen.

Die Reaction der Colaturen ist ziemlich übereinstimmend. No. 1 bis 9 reagiren abnehmend sauer, No. 10 ist neutral. Von der 8. Colatur abwärts erweisen sich die Flüssigkeiten geschmacklos, die vorausgehenden schmecken mehr weniger bitter.

Folgende Messungen verdienen noch Beachtung:

Volumen	des Aufgusses	No. 1	= 102,5	C.C.
„	der Colatur	„ 1	= 88	„
„	des Aufgusses	„ 4	= 109	„
„	der Colatur	„ 4	= 95	„

Bei der Bereitung des 1. Aufgusses stiegen die Doguenstückchen wirbelnd in die Höhe, senkten sich dann und bildeten ein Depot. Das kochende Wasser entzog den Wurzelstückchen den Farbstoff, aber die 1. Colatur hatte auch ziemlich starken Geruch und Geschmack. Beim fortgesetzten Infundiren wichen die riechenden und schmeckenden Stoffe immer mehr.

Zur 2. Frage.

Das Verhalten der Colatur eines aus 5 g. Rhabarber bereiteten Infusums zu den Reagentien ist dieses.

Salzsäure erzeugt eine, die Flüssigkeit trübende Ausscheidung, die übrigen Säuren wirken übereinstimmend.

Aetzende Alkalien, Ammoniak mit einbegriffen, steigern die Farbe der Colatur, machen sie schön dunkelroth.

Alaun verhält sich wie Säure.

Kalkwasser verändert nichts.

Barytwasser erzeugt eine voluminöse, dunkelrothe Aussonderung, darüber erhebt sich eine etwas hellere Flüssigkeit.

Eisensalzlösung färbt die Flüssigkeit tintenschwarz.

Kupfervitriol erzeugt einen lockeren, schmutzig gelbgrünen Niederschlag mit darüber stehender hellerer Flüssigkeit.

Quecksilberchlorid bewirkt einen lockeren, schmutzig gelben Niederschlag.

Zur 3. Frage.

10 Portionen Rhabarber (g. 1 — 10) wurden abgewogen und jede mit 100 g. kochendem Wasser übergossen. Dabei machten die Wurzelstückchen wirbelnde Bewegungen und senkten sich nach Ablauf einiger Zeit zumeist zu Boden. Die fertigen Colaturen enthielten keinen schwimmenden, sondern nur abgesetzten Rhabarber; sie präsentirten sich als Flüssigkeitsäulen, die zwischen 6 — 7 Ctm. Höhe schwankten. Die Wurzelstückchen bildeten Depots von 0,5 bis 3,5 Ctm. Höhe. Beim Aufgiessen des Wassers gaben die Wurzelstückchen mehr weniger Farbstoff ab. Die fertigen Infusa boten folgende Raumverhältnisse:

	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 100 C. C.	0,010 g.
„ 2 = 100,5 „	0,019 „
„ 3 = 101 „	0,029 „
„ 4 = 102,5 „	0,039 „
„ 5 = 103 „	0,048 „
„ 6 = 103,5 „	0,057 „
„ 7 = 104,5 „	0,066 „
„ 8 = 105 „	0,076 „
„ 9 = 106,5 „	0,084 „
„ 10 = 107 „	0,093 „

Auch bei der Herstellung der Colaturen wurden Messungen vorgenommen:

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 1	= 90 C.C.	4,5 C.C.	94,5 C.C.
„ 2	= 86 „	6,5 „	92,5 „
„ 3	= 83 „	9 „	92,0 „
„ 4	= 80 „	12,4 „	92 „
„ 5	= 75 „	14 „	89 „
„ 6	= 70 „	16 „	86 „
„ 7	= 68 „	18 „	86 „
„ 8	= 63 „	20 „	83 „
„ 9	= 63 „	22 „	85 „
„ 10	= 57 „	22 „	79 „

Alle Colaturen schmecken und riechen nach Rhabarber, begreiflich im Verhältniss zur angewandten Masse.

In die 22 Mm. weiten Probegläser gebracht, bilden die Gesammtcolaturen folgende Farbenreihe:

No. 1 gelb;
„ 2 beinahe gelbroth;
„ 3 und 4 stärker gelbroth;
„ 5 roth;
„ 6 und 7 kaum verschieden;
„ 8 roth, mit einem Stich ins Braune;
„ 9 noch stärker hervortretend, fast braunroth;
„ 10 braunroth.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 14 Volumina Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Die Presskuchen entkommen den Seihern meistens in Ballenform, zumal bei den höheren Nummern der Infusa. Sie sind braungelb gefärbt und besitzen noch den Geschmack der Drogue. Die Seihtücher sind gelb gefärbt.

Dreizehnter Artikel.

Radix Pimpinellae.

Pimpinellwurzel.

Zu allen Versuchen kam geschnittene Wurzel zur Verwendung.

Zur 1. Frage.

Zur Erschöpfung der Pimpinellwurzel bedarf es keiner langdauernden Infusion. Wir stellten bei fortgesetztem Verfahren 5 Aufgüsse dar. Die Colaturen davon in die 22 Mm. weiten Probegläser gebracht, machten sich also:

No. 1 hellgelb, mit Salpetersäure versetzt schön hochgelb;
„ 2. blassgelb, „ „ „ hellgelb;
„ 3 wasserhell, opalisirend, nach Zusatz von Säure blass hellgelb;
„ 4 wasserhell, weniger opalisirend, nach Zusatz von Säure blassgelb;
„ 5 wasserhell, kaum opalisirend, nach Säurezusatz mit einem Stich ins Gelbe.

Nach dieser Erfahrung darf man annehmen, dass 8 Infusionen zur Erschöpfung der Pimpinellwurzel mehr wie genügend sind.

Folgende Messungen sind von Interesse:

Volum des Infusums	No.	1	= 103	C.C.
„ der Colatur	„	1	= 88	„
„ des Infusums	„	4	= 111	„
„ der Colatur	„	4	= 97	„

Ein Abfallen des Farbstoffes bemerkt man nur bei den ersten Infusionen, hernach nicht mehr.

Zur 2. Frage.

Das aus 5 g. Pimpinellwurzel mit 100 g. Wasser dargestellte Infusum lieferte eine hellgelbe Colatur, die sich zu den Reagentien also verhielt.

Salpetersäure änderte die Farbe der Flüssigkeit merklich, machte sie gelb. Die anderen Säuren thun dies nicht.

Aetzende Alkalien und Ammoniak färben die Flüssigkeit intensiver gelb und machen zuletzt Absätze.

Barytwasser erzeugt einen lockeren, weisslichen Niederschlag, über dem sich eine klare Flüssigkeitsäule erhebt.

Kalkwasser, Alaun, Quecksilberchlorid und Eisensalz ändern nichts.

Kupfervitriollösung erzeugt einen schwachen Niederschlag.

Zur 3. Frage.

Die Volumina der fertigen Aufgüsse (bereitet aus 1—2—3—4 u. s. w. g. Drogue und je 100 g. Wasser) wurden gemessen und lieferten folgende Zahlen:

		Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1	= 100 C.C.	0,010 g.
„ 2	= 100,5 „	0,019 „
„ 3	= 101 „	0,029 „
„ 4	= 102 „	0,039 „
„ 5	= 102,7 „	0,048 „
„ 6	= 104 „	0,057 „
„ 7	= 105 „	0,066 „
„ 8	= 106,5 „	0,075 „
„ 9	= 107,5 „	0,083 „
„ 10	= 106,5 „	0,094 „

Beim Uebergiessen der zerschnittenen Wurzeln mit kochendem Wasser fiel mehr weniger gelblicher Farbstoff ab. Die Wurzelstückchen selbst machten beim Aufgiessen wirbelnde Bewegungen, setzten sich dann aber zumeist zu Boden und nur ein kleiner Theil blieb schwimmen. Auch die fertigen Infusa waren noch nicht ganz frei von schwimmenden Wurzelstückchen, aber die versenkten Wurzelstückchen bildeten die Hauptmasse.

Sämmtliche Infusa bildeten Flüssigkeitsäulen, deren Höhen zwischen 6—7 Ctm. schwankten. Jedes Infusum hatte einen Depot und die Höhe desselben stand im Verhältniss zur Menge der angewandten Drogue. Die Höhen des Depots schwankten zwischen 0,5 bis 3 Ctm.

Bei der Bereitung der Colaturen wurden folgende Ziffern erhoben:

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 1	= 91 C.C.	2,0 C.C.	93,0 C.C.
„ 2	= 89 „	3,5 „	92,5 „
„ 3	= 85 „	7,0 „	92,0 „
„ 4	= 83 „	7,0 „	90,0 „

	Spontane Colatur:	Pressaft:	Gesammt-colatur:
No. 5 =	80 C. C.	7,5 C. C.	87,5 C. C.
„ 6 =	78 „	9,0 „	87,0 „
„ 7 =	77 „	9,5 „	86,0 „
„ 8 =	73 „	10,0 „	83,0 „
„ 9 =	70 „	14,0 „	84,0 „
„ 10 =	68 „	12,0 „	79,0 „

Alle Colaturen reagirten sauer und hatten mehr weniger den Geruch und Geschmack der Drogue.

Die Gesammtcolaturen in die 22 Mm. weiten Probegläser gebracht, liessen Folgendes erkennen:

No. 1 wasserhell;
„ 2 „ , etwas opalisirend;
„ 3 blassgelb;
„ 4 desgleichen;
„ 5—8 verschiedene Gradationen von hellgelb, aber etwas trübe;
„ 9—10 hellgelb, mit einem schwachen Stich ins Rothe, etwas trübe.

Beim Hinstehen der Gläser bildeten sich in No. 6—10 leichte Absätze.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 10 Volumina Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit von der Beschaffenheit der Colatur No. 1.

Die Presskuchen sind weissgelb gefärbt und zerfallen beim Herausnehmen aus den Seihern bald in grössere Schollen, bald in distincte Partikel. Sie besitzen noch allgesammt riechende Stoffe, aber sie schmecken nur schwach nach der genuinen Drogue.

Die Seihtücher sind auf der Aussenseite weiss, auf der Innenseite ganz schwach gelb gefärbt.

Vierzehnter Artikel.

Radix Pyrethri.

Bertramwurzel. Radix Pyrethri Germanica.

Sämmtliche Versuche wurden mit geschnittener Wurzel angestellt.

Zur 1. Frage.

Um 5 g. Bertramwurzel mit fortgesetzter Infusion zu erschöpfen, sind 7—800 g. kochendes Wasser erforderlich. Wir haben die Infusion nicht ganz so weit getrieben, sondern stellten die Arbeit nach Herstellung von 7 Aufgüssen und ebensoviel Colaturen ein.

Die Farben der Colaturen waren diese:

No. 1 gelbroth;
„ 2 hellgelb;
„ 3 blassgelb;
„ 4 wasserhell, mit einem Stich ins Gelbe;
„ 5 opalisirend;
„ 6 beinahe wasserhell, etwas opalisirend;
„ 7 entschieden wasserhell.

Mit Aetzkali geprüft, reagirten die 6 ersten Infusa deutlich, das letzte nicht mehr. Der färbende Stoff war also durch die Einwirkung des kochenden Wassers völlig entzogen.

Folgende Messungen sind noch von Interesse:

Volumen des Infusums	No. 1	=	102 C. C.
„ der Colatur	„ 1	=	87 „
„ des Infusums	„ 4	=	108,5 „
„ der Colatur	„ 4	=	95 „

Zur 2. Frage.

Das aus 5 g. Bertramwurzel und 100 g. Wasser hergestellte Infusum ist gelbroth gefärbt, mit einem Stich ins Braune. Zu Reagentien verhält sich die Flüssigkeit also:

Salzsäure hellt die Farbe der Colatur etwas auf und erzeugt dann einen schwachen Niederschlag. Die übrigen Säuren wirken kaum anders.

Aetzende Alkalien, Ammoniak mit einbegriffen, heben die Farbe der Colatur, sie wird schön gelbroth und leuchtet mehr. Ihre Ränder sind grünlich schillernd.

Barytwasser erzeugt einen voluminösen, schmutzig graubraunen Niederschlag. Darüber erhebt sich eine gelbliche Flüssigkeitsäule.

Kalkwasser ändert nicht.

Alaun stellt die Farbe der Flüssigkeit etwas heller.

Quecksilberchlorid wirkt übereinstimmend.

Kupfervitriol trübt die Flüssigkeit, dann senkt sich ein lockerer, graugrüner Niederschlag und darüber erhebt sich eine grünliche, klare Flüssigkeit.

Eisensalzlösung färbt die Colatur tintenschwarz.

Zur 3. Frage.

10 Infusa (g. 1—10 mit je 100 g. Wasser) wurden angefertigt und gemessen; sie boten folgende Volumina:

	Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 100 C.C.	0,010 g.
„ 2 = 100,5 „	0,019 „
„ 3 = 101,5 „	0,029 „
„ 4 = 102,5 „	0,039 „
„ 5 = 103,0 „	0,048 „
„ 6 = 103,5 „	0,058 „
„ 7 = 104,0 „	0,067 „
„ 8 = 104,5 „	0,076 „
„ 9 = 105,0 „	0,085 „
„ 10 = 106,0 „	0,094 „

Beim Wasseraufgiessen wurde der angewandten Drogue mehr weniger röthlich gelber Farbstoff entzogen. Die Droguenstückchen wirbeln beim Infundiren, setzen sich aber bald zu Boden und bilden hier geringere oder stärkere Depots. Die Höhe derselben variirt zwischen 0,3—3,0 Ctm. Die fertigen Aufgüsse bilden wirkliche Flüssigkeitsäulen und ihre Höhen variiren zwischen 6 und 7 Ctm.

Bei der Messung der Colaturen wurden folgende Ziffern erhalten:

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur:
No. 1	= 89 C.C.	3,5 C.C.	92,5 C.C.
„ 2	= 87 „	6,0 „	93,0 „
„ 3	= 84 „	8,5 „	92,5 „
„ 4	= 81 „	9,0 „	90,0 „

	Spontane Colatur;	Presssaft:	Gesammt-Colatur:
No. 5 =	78 C.C.	9,5 C.C.	87,5 C.C.
„ 6 =	76 „	10,0 „	86,0 „
„ 7 =	72 „	11,0 „	83,0 „
„ 8 =	72 „	13,0 „	85,0 „
„ 9 =	67 „	14,0 „	81,0 „
„ 10 =	65 „	16,0 „	81,0 „

In die Probegläser von 22 Mm. Weite gegossen, bilden die Gesammtcolaturen folgende Farbenleiter.

No. 1 hellgelb;
„ 2 etwas heller gelb;
„ 3 und 4 rothgelb;
„ 5 bis 7 gelbroth;
„ 8 „ 10 entschieden gelbroth.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 7 Volumina Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Sämmtliche Colaturen reagiren sauer, aber verschieden stark, auch schmecken sämmtliche Colaturen bitter.

Die Presskuchen zerfallen beim Herausnehmen aus den Seihern in getrennte Theile. Die Presskuchen der 3 ersten Infusa sind fast geschmacklos; die Presskuchen der folgenden Infusa enthalten mehr weniger Schmackhaftes. Der Presskuchen No. 10 schmeckt noch recht bitter.

Fünfzehnter Artikel.

Radix Serpentariae.

Virginische Schlangenwurzel.

Zu allen Versuchen wurde geschnittene Wurzel genommen.

Zur 1. Frage.

5 g. Schlangenwurzel wurden fortgesetzt infundirt. Wir gewannen so 7 Infusa und 7 Colaturen. Letztere in den 22 Mm. weiten Probegläsern untersucht, boten folgende Verhältnisse:

No. 1 gelb;
„ 2 hellgelb;
„ 3 blass hellgelb;
„ 4 blassgelb;
„ 5 wasserhell, opalisirend, mit einem Stich ins Gelbe;
„ 6 wasserhell, reagirt noch auf Aetzkali;
„ 7 „ „ nicht mehr auf Aetzkali.

Man sieht hieraus, dass die Schlangenwurzel durch 7 bis 8 fortgesetzte Infusionen ziemlich erschöpft wird.

Auch einige Messungen wurden bei diesen Untersuchungen angestellt:

Volumen des Infusums No. 1 = 103 C.C.
„ der Colatur No. 1 = 87 „
„ des Infusums No. 4 = 109,5 „
„ der Colatur No. 4 = 95 „

Zur 2. Frage.

Die von 5 g. Wurzel abkommende Colatur ist gelb gefärbt, leicht getrübt, riecht eigenthümlich und schmeckt bitter, sie verhält sich zu Reagentien also:

Salzsäure wie die Säuren überhaupt bewirken schwache Ausscheidungen, es entstehen so lockere Niederschläge von bräunlicher Farbe und darüber erhebt sich eine klare, grünliche Flüssigkeit.

Alkalien, Ammoniak mit einbegriffen, heben die Farbe der Colatur, sie wird rothgelb.

Barytwasser veranlasst eine ziemlich voluminöse Ausscheidung, die sich mit schmutzig braun grüner Farbe absetzt; darüber erhebt sich eine klare, grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit.

Kalkwasser verändert nichts.

Alaun erzeugt eine grauweise Ausscheidung.

Quecksilberchlorid ändert nichts.

Kupfervitriol bewirkt erst eine Trübung, hinterher einen grünlich grauen lockeren Niederschlag und darüber eine klare, grünliche Flüssigkeit.

Eisensalz färbt die Colatur zuerst schwarz; dann entsteht ein Absatz mit darüber stehender klarer hellgrüner Flüssigkeit.

Zur 3. Frage.

Die Volumsmessung der fertigen 10 Infusa (bereitet aus 1—10 g. Drogue mit je 100 g. Wasser) ergab folgende Resultate:

	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:
No. 1 = 100, C.C.	0,010 g.
„ 2 = 100 „	0,020 „
„ 3 = 100,5 „	0,029 „
„ 4 = 101,5 „	0,039 „
„ 5 = 102 „	0,049 „
„ 6 = 104 „	0,057 „
„ 7 = 105 „	0,066 „
„ 8 = 106 „	0,075 „
„ 9 = 107 „	0,084 „
„ 10 = 108 „	0,093 „

Die Drogue wirbelt beim Infundiren empor und wenn sich die Flüssigkeit beruhigt hat, bildet sie auf dem Boden des Glases ein Depot. Einzelne Droguenpartikel bleiben aber auch schwimmend. Die fertigen Infusa bilden insgesammt Flüssigkeitsäulen; ihre Höhen variiren zwischen 6 und 7 Ctm. Die Höhen der Depots wechseln zwischen 0,3 und 3,0 Ctm. Die Stärke des Depots richtet sich nach der Menge der angewandten Drogue.

Bei der Herrichtung der Colaturen wurden folgende Zahlenwerthe festgestellt:

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur:
No. 1	= 90 C. C.	2,5 C.C.	92,5 C. C.
„ 2	= 88 „	3,5 „	91,5 „
„ 3	= 86 „	5,5 „	91,5 „
„ 4	= 83 „	7,0 „	90,0 „
„ 5	= 80 „	7,5 „	87,5 „

	Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur:
No. 6 =	76 C. C.	7,5 C. C.	83,5 C. C.
„ 7 =	74 „	8,5 „	82,5 „
„ 8 =	73 „	8,5 „	81,5 „
„ 9 =	76 „	9,0 „	85,5 „
„ 10 =	62 „	11,0 „	73,0 „

In die 22 Mm. weiten Probegläser gebracht, boten die Gesammtcolaturen folgende Verhältnisse:

No. 1 blassgelb;
„ 2 hellgelb;
„ 3 und 4 gelb und etwas trübe;
„ 5 gelb;
„ 6 bis 8 röthlich gelb, trübe;
„ 9 und 10 rothgelb, stark trübe.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 7 Volumina Wasser gemischt, bildet eine Flüssigkeit von der Beschaffenheit der Colatur No. 1.

Sämmtliche Colaturen reagiren sauer und um so mehr, je mehr Drogue verwendet wurde. Die Geschmacksverhältnisse sind analog. No. 10 schmeckt stark bitter.

Die Presskuchen zerfallen beim Aufschlagen auf den Teller in distincte Partikel. Sie sind im Allgemeinen grünlich braun.

Anhang

zu den 10 letzten Artikeln.

Allgemeines über die Aufgussfähigen Wurzeln.

Ich glaube diese Besprechung in den engsten Grenzen halten zu müssen und beschränke mich desshalb darauf im Folgenden Uebersichtstafeln vorzuführen.

Die 1. Tabelle mag über die Raumverhältnisse der fertigen Infusa, der aufgussfähigen Wurzeln Auskunft geben. Die Messungen beziehen sich begreiflich auf C. C. Um jeden Irrthum fern zu halten, hebe ich hier ausdrücklich hervor, dass es sich hier um die Zusammenfassung der Thatsachen handelt, welche bei der Beantwortung der 3. Frage festgestellt wurden.

No. der Aufgüsse.	Althae.	Angelic.	Arnic.	Valerian.	Levist.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serp.	Mittel.
1	100	101	100	100	100	100	100	100	100	100	100,1
2	100.5	102	100,5	101	100,5	100,5	100,5	100,5	100,5	100	100,6
3	101	102,5	101	101,2	101	101	101	101	101,5	105	101,6
4	101,5	102,5	101.5	103,3	102,5	101,5	102,5	102	102.5	101,5	102,1
5	102	103	102.5	104,2	102,5	102	103	102,7	103,0	102	102.7
6	104	104	104,5	104,5	103	102,5	103.5	104	103,5	104	103,8
7	105	105	105.5	105,0	103,5	103	104,5	105	104,0	105	104,6
8	105,5	106	106	105,0	105	104	105	106,5	104.5	106	105,4
9	106,5	106	107	107,5	105	105	106,5	107,5	105,0	107	106,1
10	106,5	107	108	109,0	106,5	106	107	106,5	106,0	108	107,0

Der niedrigste Ziffernwerth der Tabelle ist 100, der höchste 109 C. C.

Man sieht hieraus, dass die Räume der fertigen Infusa der aufgussfähigen Wurzel nur wenig verschieden sind. Bezüglich der Raumerfüllung ist es ganz gleichgültig, ob Eibischwurzel, oder Brechwurzel, Rhabarber oder Arnica infundirt wird. Alle diese Infusa bilden Flüssigkeitsäulen mit einer ersichtlichen Einlagerung der Drogue und diese ist um so grösser, je mehr Drogue zur Verwendung kam.

Die folgende Tafel soll darüber Auskunft geben, wie viel Grm. Wurzelstoffe in 100 C.C. fertigem Aufgusse enthalten waren:

No. der Aufgüsse.	Althaea.	Angelic.	Arnic.	Valerian.	Levist.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth	Serp.	Mittel.
1	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9
3	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
4	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
5	4,9	4,8	4,8	4,8	4,8	4,9	4,8	4,8	4,8	4,9	4,8
6	5,7	5,7	5,7	5,6	5,8	5,8	5,7	5,7	5,8	5,7	5,7
7	6,5	6,6	6,6	6,6	6,7	6,8	6,6	6,6	6,7	6,6	6,6
8	7,5	7,5	7,5	7,6	7,5	7,7	7,6	7,5	7,6	7,5	7,5
9	8,4	8,4	8,4	8,3	8,5	8,5	8,4	8,3	8,5	8,4	8,4
10	9,3	9,3	9,3	9,1	9,4	9,4	9,3	9,4	9,4	9,3	9,2

Eine grössere Uebereinstimmung der Ziffernwerthe kann nicht gedacht werden. Die Mittelwerthe der Tabelle schreiten

in der Regel mit 0,9, in Ausnahmsfällen mit 1,0, bezw. 0,8 fort. Aber ich möchte nicht dabei länger verweilen.

Die folgende Tafel enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Mengen der spontanen Colaturen, welche bei der Bearbeitung von je 10 Droguenportionen gewonnen wurden. Die Ziffern beziehen sich auf C. C.

No. der spontanen Colaturen.	Althaea.	Angelic.	Arnic.	Valerian.	Levist.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serpent.	Mittel.
1	92	92	91	91	90	92	90	91	89	90	90,8
2	90	90	87	89,5	86	90	86	89	87	88	89,4
3	87	88	85	88,0	82	86	83	85	84	86	85,4
4	85	85	83	80,5	78	83	80	83	81	83	82,2
5	82	82	79	85,0	77	80	75	80	78	80	79,8
6	80	81,5	79	81,0	73	79	70	78	76	76	78,4
7	81	79	75	82,0	73	75	68	77	72	74	75,6
8	72	79	75	76,0	72	70	63	73	72	73	72,7
9	74	74	67	72,0	66	72	63	70	67	76	70,2
10	69	70	67	74,0	61	69	57	68	65	62	66,2

Halten wir uns zunächst an die Mittelzahlen der eben aufgeführten Tabelle, so dürfen wir sagen: die Grösse der spontanen Colatur ist um so geringer, je grösser die Menge der infundirten Drogue ist. Wegen der Richtigkeit dieses Satzes bedarf es keiner weiteren Verhandlung. Er ist nur eine Wiederholung des bei den Rhizomen ausgesprochenen Satzes.

Gehen wir die 10 Droguen im Einzelnen durch und vergleichen wir die dabei eingetragenen Ziffern, so gelangen wir zu der Erkenntniss, dass sämmtliche Fälle sich um 4 Typen gruppiren. Die Ziffernreihe der Altheewurzel stimmt mit der der Engelwurzel und der Brechwurzel merkwürdig überein; die Ziffernreihe der Arnica mit der der Pimpinelle und der Bertramwurzel; die Ziffernreihe des Levisticum mit der der Schlangenwurzel; die Baldrianwurzel steht aber als Unicum da.

Die folgende Tafel handelt über die Presssäfte und führt sie nach C. C. übersichtlich auf.

No. der Presssäfte.	Althaea.	Angelic.	Arnic.	Valerian.	Levistic.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serp.	Mittel.
1	0.5	3,0	1,0	3,2	3,0	1,5	4,5	2,0	3,5	2,5	2,5
2	2,5	3,3	4,0	4,4	6,0	2,0	6,5	3,5	6,0	3,5	4,2
3	3,0	5,3	4,0	2,5	8,0	4,0	9	7,0	8,5	5,5	5,7
4	3,5	6,2	4.5	4,5	10.0	6,0	12,4	7,0	9,0	7,0	7,0
5	3,5	5,6	7,0	4,0	12,0	7,5	14	7,5	9,5	7,5	7,8
6	4.0	6.5	8,5	6.5	14	8,0	16	9.0	10,0	7,5	9,0
7	5,0	6,5	9,0	5,0	14	11	18	9,5	11,0	8,5	9,8
8	8,0	7,0	7,5	7,4	13	12	20	10,0	13,0	8,5	10,6
9	8,0	10,0	11,5	9,3	15	10	22	14,0	14,0	9,0	12,3
10	9,5	10,0	9,0	9,5	14	12	22	12,0	16,0	11,0	12,5

Halten wir uns auch hier zunächst an die Mittelzahlen, so müssen wir zugestehen, dass die Menge des Presssaftes um so bedeutender ausfällt, je grösser die Menge der angewandten Drogue ist. Die Gründe dafür wurden früher bei der Besprechung der Rhizome ausführlich erörtert, worauf ich verweisen will.

In der folgenden Tafel sind die Werthe der Gesammtcolaturen nach C. C. übersichtlich zusammengestellt:

No. der Gesammtcolaturen.	Althaea.	Angelica.	Arnica.	Valerian.	Levistic.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serp.	Mittel.
1	92,5	95	92	94,2	93	93,5	94,5	93	92,5	92,5	93,3
2	92,5	93,3	91	92,9	92	92,5	92,5	92,5	93	91,5	92,4
3	90,0	93,3	89	90,5	90	90	92,0	92	92,5	91,5	91,1
4	88,5	91,2	87.5	85.0	88	89	92	90	90,0	90.0	90,1
5	85,5	87.6	86	89,0	89	87.5	89	87,5	87,5	87,5	87,6
6	84,0	88,0	87	87.5	87	83	86	87	86,0	83,5	85,9
7	86.0	85.5	84	87.0	87	86	86	86	83,0	82.5	85,3
8	80,0	86,0	82,5	83,4	85	82	83	83	85,0	81,5	83,1
9	82.0	84,0	78,5	81,3	81	82	85	84	81,0	85,5	82,4
10	78,5	80,0	76	83,5	75	72	79	79	81,0	73,0	78,7

Die Ziffern der letzten Tabelle schwanken zwischen 94,5 und 72 C. C. auf und ab. Der Unterschied dieser Ziffern beträgt also 22 C.C. und diese Menge von Flüssigkeit entspricht der Gabe von 1½ Esslöffel.

Halten wir uns an die Mittelzahlen der letzten Tabelle, so sehen wir ein, dass die Volumina der Gesammt-

colaturen um so geringer ausfallen, je grösser die Menge der infundirten Drogue ist. Wir haben also auch hier ganz analoge Verhältnisse wie bei den Rhizomen.

Wir haben jetzt eine Vergleichung der Farben der Gesammtcolaturen anzustellen:

	Althaea.	Angelic.	Arnica.	Valerian.	Levist.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serpent.
No. 1:	wasser-hell,	wasser-hell,	wasser-hell,	fast wasser-hell,	wasser-hell,	wasser-hell,	gelb,	wasser-hell,	hell-gelb,	blass-gelb,
No. 10:	blass-gelb.	gelb-roth.	gelb-roth.	blass-gelb.	roth-gelb.	hell-gelb.	braun-roth.	hell-gelb.	gelb-roth.	roth-gelb,

Das mit Rhabarber bereitete Infusum enthält die meisten Farbstoffe; minder reich sind die Infusa von Angelica, Arnica und Pyrethrum. Noch ärmer an Farbstoffen sind die Aufgüsse von Levisticum und Serpentaria. Die Farbstoffärmsten Infusa liefern Althaea, Ipecacuanha, Pimpinella und Valeriana.

Die Colatur eines aus 10 g. Aufgussfähiger Wurzel bereiteten Infusum kann durch Wasserzusatz in eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1 verwandelt werden. Und wie viel Wasser wurde dabei verbraucht?

	Althaea.	Angelic.	Arnic.	Valerian.	Levist.	Ipecac.	Rheum.	Pimp.	Pyreth.	Serpent.
Volumina:	7	7	10	8	10	10	14	10	7	7

Zum Schluss will ich noch hervorheben, dass sämmtliche Colaturen der mit Aufgussfähigen Wurzeln bereiteten Infusa sauer reagirten. Der Grad der Reaction war um so bedeutender, je mehr Drogue zur Verwendung kam.

(Fortsetzung folgt.)

B. Monatsbericht.

Ueber Schwefelkohlenstoff

berichtet L. H. Friedburg. Zur Reinigung von CS^2 mit Salpetersäure fügte Verfasser rothe, rauchende Salpetersäure hinzu und liess die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure werden vom CS^2 gelöst, so dass beide Flüssigkeitsschichten ungefähr gleich gefärbt erscheinen. Fügt man zu dem Gemisch möglichst kaltes H^2O, so erhält man einen Schwefelkohlenstoff von rosa bis violetter Farbe, der, einigemal mit H^2O gewaschen, milchig trübe von Wasserbeimengung erscheint, filtrirt aber eine klare, violett gefärbte Flüssigkeit von sehr grossem Lichtbrechungsvermögen darstellt, und zwar von grösserem als das des Schwefelkohlenstoffs selbst ist. Destillirt man aus dem Wasserbade mit der Vorsicht, dass das Wasser nur 50—60° C. warm ist, so geht CS^2 über, während das violettfärbende Product zurückbleibt. Der abdestillirte CS^2, noch einige Male gewaschen, vom H^2O getrennt, filtrirt und destillirt ist chemisch rein. Bezüglich der Substanz, welche dem Schwefelkohlenstoff die violette Farbe ertheilt, kann Verfasser zur Zeit, da er sie bisher in zu geringer Menge erhalten hat, nur angeben, dass sie leicht zersetzbar ist, sauer reagirt, fest und von brauner Farbe ist und Schwefel zu enthalten scheint.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich: 1) Dass zur vollständigen Reinigung des Schwefelkohlenstoffs die Anwendung von rother rauchender Salpetersäure zu empfehlen ist, und 2) dass der Schwefelkohlenstoff auch gasförmige Substanzen, zunächst Untersalpetersäure, salpetrige Säure und schweflige Säure löst. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1617.*). *C. J.*

Schnelle Darstellung von Phosphorsäure.

Man übergiesst nach Markoe in einer weitmündigen geräumigen Flasche 1 Thl. Phosphor mit 1 Thl. Wasser und 6 Thln. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., fügt einige Tropfen

Brom oder Bromwasserstoffsäure hinzu nebst einigen Körnchen Jod und bedeckt das Gefäss mit einem Trichter, in welchen ein kleinerer umgestülpt wird. Bei eintretender Reaction stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und lässt sie nun fortgehen bis zur Auflösung und Oxydation des Phosphors. Die kleinen Mengen von Jod und Brom, welche nach Beendigung des Processes bei der Phosphorsäure bleiben, lassen sich nebst dem Ueberschuss der Salpetersäure durch Erhitzen entfernen.

Der Hergang hierbei ist der, dass sich Brom und Phosphor zu Phosphorpentabrom verbinden, welches durch das Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt wird. Aus letzterer wird durch die Salpetersäure wieder Brom abgeschieden, welches von Neuem mit Phosphor in Wechselwirkung tritt u. s. f., so dass durch eine geringe Menge desselben eine grosse Menge Phosphor in Phosphorsäure übergeführt werden kann. Das Jod wirkt insofern fördernd, als es mit dem Brom in Wasser leichtlösliches Bromjod bildet.

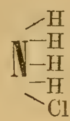
Der anfängliche Zusatz des Broms muss vorsichtig tropfenweise geschehen, weil sich die Reaction leicht zu einer Explosion steigern kann. (*The Pharmac. Journ. and. Transact. Third. Ser. No. 275. Octbr. 1875. p. 273.*). *Wp.*

Constitution der Ammoniumverbindungen.

Vor einiger Zeit zeigten V. Meyer und M. Lecco, dass die Salze

$N(CH^3)^2\,C^2H^5 + C^2H^5Cl$ und $N(C^2H^5)^2\,CH^3 + CH^3Cl$,

welche man aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits und Diäthylamin und Jodmethyl andrerseits erhält, identisch sind und schlossen hieraus, dass sie als Derivate des fünfwerthigen N aufzufassen sind und für den Salmiak die Constitutionsformel



anzunehmen ist.

Die Identität der beiden Salze erlaubt, einen Schluss auf die Constitution der Ammoniumverbindungen zu ziehen, aber nur unter der Voraussetzung, dass bei der Entstehung dieser Salze kein Platzwechsel der Alkoholradicale stattgefunden

habe. Verfasser stellten nun einige Versuche an, die zeigen sollten, ob ein solcher Platzwechsel der Alkoholradicale unter den von ihnen eingehaltenen Bedingungen eintreten könne oder nicht.

Reines Tetramethylammoniumjodür wurde mit Jodäthyl zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 100⁰ erhitzt, wobei folgende Reaction eintreten konnte

$$N(CH^3)^4 J + C^2 H^5 J = CH^3 J + N(CH^3)^3 C^2 H^5 J.$$

Es war durchaus keine Reaction eingetreten, ebenso wenig als der Versuch in der Art wiederholt wurde, dass das Jodid mit H^2O und einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl auf 150⁰ erhitzt wurde. Die analogen Versuche mit Tetraäthylammoniumjodid und Jodmethyl gaben dasselbe Resultat.

Ebensowenig trat Umsetzung ein, als Tetraäthylammoniumjodid mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl mehrere Stunden auf 150⁰ erhitzt wurde, selbst dann nicht, wenn unter Anwendung des 20—30fachen Gewichts Jodmethyl die Erhitzung 6 Stunden auf 170—180⁰ erhalten wurde. Dass in allen diesen Versuchen, obwohl die Temperatur der in den früheren Experimenten angewandten sowohl gleich, als auch viel höher gewählt wurde, doch durchaus keine Umgruppirung der Alkoholradicale eintritt, spricht sehr für die Ansicht, die die Verfasser von der Constitution der Ammoniumverbindungen hegen. (*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 936.*). *C. J.*

Zur Darstellung des Kieselfluorammoniums.

Von der rohen Kieselflusssäure ausgehend, stellt Stolba diese Verbindung auf folgende Weise dar: Die zu verwendende Kieselflusssäure wird mit Eisendraht digerirt, dann wird langsam verdampft, bis eine Probe der heissen Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle anzusetzen beginnt, dann wird die Flüssigkeit heiss filtrirt, das Filtrat annähernd gewogen und eine siedend gesättigte Lösung von $^1/_5$ seines Gewichtes sublimirten Salmiaks zugefügt. Unter zeitweiligem Umrühren lässt man erkalten und bringt die ausgeschiedenen Krystalle auf eine passende Vorrichtung, welche das Absaugen der Mutterlauge zulässt. Man spült mit kleinen Quantitäten kalten Wassers nach, saugt wiederum ab etc., bis das Salz ungefärbt erscheint. Alsdann krystallisirt man mit heissem HO um und erhält nach dem Abspülen und Trocknen ein reines Salz.

Das Kieselfluorammonium ist in 1,8 Th. heissem und 5,4 Theilen kaltem HO löslich. (*Böhm. Ges. d. Wiss. Pharm. Zeitschr. für Russl. Jahrg. XIV. p. 592.*) *C. Sch.*

Verhalten des Jods gegen Borax.

Eine kochende Lösung von 27 g. Borax in 250 C. C. Wasser löst 7 g. Jod. Die auf 200 C. C. eingeengte Lösung ist gelb und setzt nach einigen Tagen Krystalle von unverändertem Borax ab. Die Mutterlauge wird durch weitere Concentration immer dunkler bis zur Undurchsichtigkeit unter gleichzeitiger Entwickelung von Joddämpfen. In verdünnter Lösung vermag also der Borax Jod aufzulösen, in concentrirter dagegen werden die entstandenen Jodide und Jodate durch die freigewordene Borsäure wieder zersetzt.

Fügt man Borsäure zu einer kochenden Lösung von Jodkalium, so färbt sich letztere gelb, aber ohne Entwickelung von Jod. Wird jetzt ein jodsaures Salz hinzugebracht, so wird die Lösung von ausgeschiedenem Jod braun. Die Borsäure setzt also sowohl Jodwasserstoffsäure als Jodsäure in Freiheit, welche sich gegenseitig unter Abscheidung von Jod und Bildung von Wasser zersetzen. (*Journ. de Pharmac. d'Anvers. Août 1875. pag. 362.*). Dr. *G. V.*

Bereitung des krystallisirten Einfach-Schwefelnatriums.

Leitet man nach Baudrimont, SH^2 in eine genügende Menge Natronlauge von 40° B. bei einer Temperatur, welche nur wenig 15° übersteigt, so lange als dieses aufgenommen wird, so bilden sich anfänglich Krystallnadeln, welche dem $Na^2S, 6(H^2O)$ von Finger wahrscheinlich entsprechen. Diese machen jedoch bald einen mehr oder weniger voluminösen Magma von Quadratoctaëdern Platz, welche das einfache Schwefelnatrium mit 9 Molecülen Wasser $= Na^2S, 9(H^2O)$ sind.

Es kommt ein Augenblick vor, wo diese Krystalle die ganze Flüssigkeit einnehmen, so dass von dieser fast nichts übrig bleibt und der SH^2 entweicht ohne lange zurückgehalten zu werden. Zu gleicher Zeit steigt die Temperatur der Masse, indem sich H^2S mit Na^2O verbindet.

Setzt man dahingegen die Flüssigkeit nicht länger dem SH^2 aus, sondern lässt dieselbe erkalten und nach einiger

Zeit dekantiren, so findet man schön ausgebildete Krystalle des Na^2S, 9 (H^2O) und nicht NaHS. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Eindampfen bei Abschluss der Luft werden dieselben rein erhalten.

Werden diese Krystalle in ihrer Mutterlauge wieder gelöst und diese Lösung mit SH^2 übersättigt, so geht dieses Einfach-Schwefelnatrium in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium über, welches sehr schwer krystallinisch zu erhalten ist. Durch Kochen verliert es seinen Ueberschuss an SH^2, welcher es beim Concentriren in Monosulfür überführt.

Das Einfach-Schwefelnatrium ist in weniger als $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser bei + 15° löslich. Seine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung krystallisirt weder von selbst noch durch Hinzufügen eines Krystalles desselben Salzes. Etwas Natronlauge von 36° hinzugemischt, führt dieselbe dahingegen in einen krystallinischen Brei über. Hiernach ist das Monosulfür in Wasser sehr löslich und viel weniger löslich in Natronlauge. Die überschüssige Natronlauge bedingt bei seiner Bereitung die krystallinische Ausscheidung.

Um also Einfach-Schwefelnatrium zu bereiten, hat man nicht nöthig Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium zu bilden, um dann dieses durch Hinzufügen einer gleichen Menge Natronlauge, in erstere Verbindung überzuführen, wie von verschiedenen Seiten angegeben wurde.

$$NaHS + NaHO = Na^2S + H^2O.$$

Sollen die Krystalle vollkommen weiss sein, so muss die Natronlauge frei von fremden Metallen sein. Das NaHS, welches, wenn es sich unter obigen Bedingungen bilden kann, viel löslicher in Wasser ist, kann leicht von dem Monosulfür unterschieden werden. Ich erwähne von den Reactionen, welche Verf. angiebt, die mit Chloralhydrat. (*Répertoire de Pharmacie. No. 15. Août 1875. p. 454.*). *Bl.*

Unzerbrechliches Glas im Alterthum.

Das Geheimniss der neuestens wieder aufgetauchten Darstellung von unzerbrechlichem Glase scheint schon vor einigen Jahrtausenden im Besitze Einzelner gewesen zu sein. Nero's im Jahr 67 verstorbener Hofpoet Arbiter Petronius erzählt uns in dem 51. Kapitel seines unter dem Namen „Satyricon“ bekannten Sittengemäldes des damaligen

Rom von einem Glastechniker, welcher dem Kaiser ein schönes Glasgefäss überreicht, dasselbe wieder aus dessen Händen zurückgenommen und vor seinen Augen mit aller Gewalt zur Erde geschleudert habe. Dabei zerbrach das Gefäss nicht, sondern trug nur einige Beulen davon, welche der Verfertiger sofort wieder mit einem Hammer herausklopfte, wie man das bei Zinngeräthen zu thun gewohnt ist. Nachdem der Kaiser sich versichert hatte, dass der Ueberbringer des wunderbaren Geschenkes der alleinige Besitzer des Geheimnisses der Herstellung solchen Glases sei, liess er ihm zum Lohn den Kopf abschlagen, weil er eine Entwerthung der Edelmetalle durch diesen mit so vielen schätzenswerthen Eigenschaften begabten Körper befürchtete. „Quia enim, si scitum esset, aurum pro luto haberemus" heisst die betreffende Stelle. (*Journ. de Pharm. d'Anvers. Avril 1875.*).

Dr. *G. V.*

Schwefelverbindungen des Magnesiums und Aluminiums.

Einer grösseren Arbeit Dr. Reichel's über die Magnesium- und Aluminiumsulfide entlehne ich nachfolgende Beobachtungen.

Bei mässig hoher Temperatur fand keine Vereinigung von Mg und S statt; der Schwefel verdampfte einfach, ohne auf das Mg einzuwirken, wurde aber Mg zum Glühen erhitzt und dann mit S überschüttet, so verbanden sich beide Elemente sofort unter glänzender Feuerscheinung. Ganz analog bildet sich das Aluminiumsulfid. Das Schwefelaluminium erscheint gelb; das Magnesiumsulfid ist gelbgrau. An feuchter Luft und in Wasser entwickeln beide Schwefelwasserstoff, jedoch ist das Magnesiumsulfid etwas beständiger, auch findet keine völlige Zersetzung statt, sondern man erhält eine Lösung von Magnesiumhydrosulfid; wird diese zum Kochen erhitzt, so entweicht H^2S unter Aufbrausen, während Magnesiumhydrat abgeschieden wird.

Es wurde ferner untersucht, ob die Bildung des Schwefelmagnesiums resp. Aluminiums nicht ebenso wie die des Kalium-, Natrium- und Baryumsulfids durch Schmelzen der Oxyde mit Schwefel herbeigeführt werden könne. Der Versuch ergab, dass sich weder aus Magnesia noch aus Thonerde beim Schmelzen mit Schwefel ein Schwefelmetall bildet. Dagegen bildete sich Magnesiumsulfid, wenn gleichzeitig mit

dem Schwefel ein Reductionsmittel (Kohle oder Wasserstoff) auf die Magnesia einwirkte. Da die Sulfate von Kalk und Baryt leicht zu Sulfiden reducirbar sind, so war es wahrscheinlich, dass auch Magnesiumsulfat sich durch geeignete Reductionsmittel in Sulfid werde verwandeln lassen. Die Reduction wurde sowohl im Wasserstoff- wie im Schwefelwasserstoffstrome vorgenommen, aber kein Schwefelmagnesium wurde erhalten, sondern der Rückstand erwies sich als ein Gemenge von MgO und unzersetztem $MgSO^4$. Bei der Reduction mit Schwefelammoniumdämpfen blieb reines MgO zurück.

Beim Glühen von Magnesiumoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf wird Magnesiumoxysulfid MgS, MgO gebildet

$$MgO + CS^2 = MgS + COS.$$

Versuche über die Reduction von Schwefelmagnesium und Schwefelaluminium zu Metall:

Dr. Reichel versuchte zunächst Magnesium zu erhalten durch Glühen von MgS in einem Strom von Leuchtgas, welches getrocknet und durch ein Kalirohr von seinem Gehalt an H^2S befreit war; jedoch ohne Erfolg. Besser bewährte sich das Glühen von MgS mit Eisenfeilspähnen; es gelang aber nicht, das frei gewordene Magnesium aus dem Gemenge mit Schwefeleisen und metallischem Eisen durch Amalgamation zu extrahiren.

Wie Eisen verhält sich auch Kupfer, das in Kupfersulfür verwandelt wird. Ebenso wird auch das Schwefelaluminium durch Eisen und Kupfer in der Hitze zerlegt, jedoch war es auch hier nicht möglich, das metallische Aluminium aus der Masse abzuscheiden. Die Versuche mit Kohlenoxydgas, die Verfasser mit verschiedenen Metallsulfiden anstellte, führten zu dem Resultat: dass alle die Schwefelmetalle, welche beim Erhitzen in einem geschlossenen Raum Schwefel verlieren, dieselbe Quantität Schwefel auch beim Glühen in CO abgeben, während die anderen Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Silbersulfids, das zu metallischem Silber reducirt wird, keine Veränderung erleiden. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 55.*). *C. J.*

Zur Constitution des Chlorkalks

spricht Stahlschmidt die Ansicht aus, dass der Chlorkalk sich nach folgender Formel bildet

$$3\,Ca\,H^2O^2 + 4\,Cl = 2\,CaHClO^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O.$$

Derselbe wäre danach ein Kalkhydrat, in dem ein Atom H durch Cl ersetzt wäre. Kommt er mit Wasser in Berührung, so zersetzt sich:

$$2\,CaHClO^2 = CaH^2O^2 + CaCl^2O^2.$$

Hierdurch erklärte sich nach Stahlschmidt einfach das Auftreten des Kalkhydrats und ebenso die Thatsache, warum dieses scheinbar in dem Chlorkalke befindliche freie Kalkhydrat durch fernere Einwirkung von Chlor nicht wieder in Chlorkalk überzuführen ist. Analytische Belege für seine Auffassung wird Verfasser demnächst bringen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 869.*). C. J.

Zersetzung von Kalialaunlösung bei 100°

bemerkte Al. Naumann. Durch Erhitzen einer Kalialaunlösung zum Sieden oder im kochenden Wasserbade bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen ein amorphes, mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver darstellt und in Kalilauge leicht löslich ist. Derselbe enthält nach den Analysen verschiedener Proben immer nahezu 31,2—32,6 % Al^2O^3 gegen 11 % K^2O, aber stärker schwankende Mengen Schwefelsäure (von über 30 bis gegen 40 %) und Wasser. Eine bei 12° gesättigte Alaunlösung wurde 7 Tage lang zum Sieden erhitzt; ein Theil des Filtrats weiter 1 Monat lang unter öfterem Abfiltriren von den gebildeten Niederschlägen, ein anderer Theil ebenso nach vorheriger Verdünnung mit Wasser. Die Analyse der verschiedenen Flüssigkeiten ergab folgende Verhältnisse von Schwefelsäure und Thonerde:

Ursprüngliche Alaunlösung.	Nach 7 Tagen.	Nach 1 Monat.	Nach 1 Monat bei Verdünnung.
$4\,SO^3 = 8$ Aeq. $1\,Al^2O^3 =$ 6 Aeq.	$4\,SO^3 = 8$ Aeq. $0{,}77\,Al^2O^3 =$ 4,62 Aeq.	$4\,SO^2 = 8$ Aeq. $0{,}764\,Al^2O^3 =$ 4,58 Aeq.	$4\,SO^3 = 8$ Aeq. $0{,}735\,Al^2O^3 =$ 4,41 Aeq.

Die 1 Monat lang erhitzten Flüssigkeiten gaben bei weiterem Erhitzen stets noch geringe Niederschlagsmengen, und zwar rascher nach vorgängigem Verdünnen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1630.*). C. J.

Calciumhydrocarbonat.

Wenn man in eine Lösung von Zuckerkalk Kohlensäure leitet, so wird kein kohlensaurer Kalk gefällt, sondern es entsteht ein durchscheinendes Magma, welches sowohl durch überschüssige Kohlensäure, als auch durch Erhitzen in kohlensauren Kalk und Zuckerkalk zerlegt wird, und welches man daher als Zuckerkalkhydrocarbonat ansah. Bondonneau hat gezeigt, dass dasselbe aber vielmehr ein in Zuckerkalk lösliches gelatineuses Calciumhydrocarbonat ist, aus dessen Lösung in Zuckerkalk es in der Kälte in festen Krystallen erhalten werden kann. (*Bullet. de la Soc. Chimique de Paris. Nouv. Sér. T. XXIII. 1875. pag. 100.*).

Dr. *G. V.*

Prüfung des Ferrum hydrogenio reductum.

Dies Präparat ist nach Creuse bekanntlich nie rein metallisches Eisen, sondern enthält mehr oder weniger oxydirtes Metall. Die von der Britischen und Deutschen Pharmakopöe angeordnete Behandlung des Präparats mit Jod oder Brom zur Bestimmung des metallischen Eisens, welches allein sich dadurch lösen soll, während das oxydirte Eisen zurückbleibt, findet der Verfasser nicht practisch und genau, indem sich bei diesem Processe stets auch Wasserstoff entwickle und eine entsprechende Menge eines magnetischen Eisenoxydes gebildet werde, das sich beim späteren Trocknen rasch höher oxydire. Er empfiehlt die Behandlung mit Salzsäure und die Bestimmung des dadurch entwickelten Wasserstoffgases. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 268. Aug. 1875. p. 125.*).

Wp.

Eisenwasserstoff.

Nachdem Graham die Vereinigung des Palladiums mit Wasserstoff entdeckt, Troost und Hautefeuille uns die Verbindungen des Wasserstoffs mit den Alkalimetallen kennen gelehrt haben, erfahren wir durch Cailletet, dass auch das Eisen einer solchen Vereinigung mit Wasserstoff fähig ist. Die aus einer salmiakhaltigen Eisenchlorürlösung durch den galvanischen Strom niedergeschlagenen glänzenden Eisenstückchen, welche zerbrechlich und so hart sind, dass sie Glas ritzen, enthalten durchschnittlich ihr 240 faches Volumen Wasserstoff, welcher an der Luft allmählig zur Hälfte, in

heissem Wasser plötzlich und vollständig unter knisterndem Geräusche entweicht. Solches Wasserstoffeisen brennt mit einem glühenden Körper in Berührung gebracht sofort ähnlich einem mit Weingeist getränkten Lampendocht, wobei es mit einem wenig leuchtenden Mantel der Wasserstoffflamme umgeben scheint. Ist aus solchem Eisen durch Erhitzen der Wasserstoff einmal ausgetrieben, so wird derselbe selbst dann nicht mehr aufgenommen, wenn das Eisen als negative Electrode einer galvanischen Batterie benützt wird. Noch ist hervorzuheben, dass diesem Wasserstoffeisen eine sehr starke Coërcitivkraft eigen ist. Der Wasserstoff scheint also ebenso die Härte und Coërcitivkraft zu erhöhen, wie wir es den Kohlenstoff im Stahl thun sehen. Auch scheint von einer eigentlichen chemischen Verbindung gerade so wenig die Rede zu sein, wie bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Eisen; denn wollte man die relativen Mengen beider in Atomgewichten ausdrücken, so käme man zu der wenig Vertrauen erweckenden Formel $Fe^{13}H$. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 106. Août 1875.*). Dr. *G. V.*

Ein Verbrennungsproduct der Eisenkiese.

Die reichlichen weissen Dämpfe, welche die beim Rösten der Eisenkiese entstehende schwefelige Säure begleiten, sind bisher der Gegenwart von Schwefelsäure zugeschrieben worden, welche aus in dem Pyrit eingeschlossenem Schwefel, Luft und Feuchtigkeit entstanden sein sollte. Untersucht man aber diese weissen Dämpfe näher, so findet man, dass sie aus Schwefelsäureanhydrid bestehen, also ohne Dazwischenkunft von Wasser entstanden sein müssen.

Verdanken sie nun ihre Existenz einer Selbstzersetzung der schwefeligen Säure bei hoher Temperatur in Schwefelsäureanhydrid und Schwefel ($3SO^2 = 2SO^3 + S$), oder soll sich durch Einwirkung der glühendheissen Luft die schwefelige Säure zu Schwefelsäureanhydrid höher oxydirt haben, oder vermag endlich das bei dem Röstprocess entstandene Eisenoxyd die schwefelige Säure in wasserfreie Schwefelsäure überzuführen?

Genaue von Scheurer-Kestner angestellte Controlversuche haben gelehrt, dass in keinem der erörterten drei Fälle sich auch nur eine Spur von Schwefelsäureanhydrid bildet, wohl aber solche in reichlicher Menge entsteht, wenn eine Mischung von schwefeliger Säure und Luft mit glühen-

dem Eisenoxyd in Berührung kommt. Es bedarf also des Zusammenwirkens dieser drei Körper, um zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid zu führen. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Nouv. Série. T. XXIII. pag. 437. 1875.*).

Dr. *G. V.*

Französische Pyrite.

Die in Frankreich zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendeten Pyrite werden, wie uns Girard und Morin mittheilen, zur Zeit nur in drei verschiedenen Gegenden der Erde entnommen und dürften die bis jetzt angebrochenen Lager wohl noch auf ein Jahrhundert hinaus den Bedürfnissen der Industrie genügen. Die Pyrites du Rhone oder de Saint-Bel werden in einem Jahresquantum von 12,000 Tonnen gefördert, enthalten 48 % Schwefel, nur Spuren von Arsen, und etwa 10 % einer Gangart aus Thon, Quarz oder Schwerspath; an einzelnen Stellen steigt ihr Schwefelgehalt auf 53 %, Arsen verschwindet fast ganz, ebenso die Gangart.

Bedeutender ist die Production der Pyrites du Gard, nemlich 30,000 Tonnen. Hier schwankt der Schwefelgehalt zwischen 40 und 45 %, die bald aus Kalk, bald aus Thonschiefer bestehende Gangart beträgt 3 bis 6 %, der Arsengehalt steigt auf $^1/_{10}$ % an. Die Pyrites de l'Ardèche endlich werden nur in einem Quantum von 10,000 Tonnen verbraucht, sind zwar reich an Schwefel, aber auch an Arsen, wovon sie oft bis zu 3 Tausendstel führen. Auch Fluorcalcium findet sich darin verhältnissmässig reichlich. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 347.*).

Dr. *G. V.*

Wie kommt der Kiesel im Roheisen vor?

Wird Roheisen, welches eine gewisse Menge Kiesel enthält mit verdünnter Schwefelsäure in vacuo behandelt, so enthielt der unlösliche Rückstand keinen Kiesel, sondern Kieselsäure, welche von Fluorwasserstoffsäure vollständig gelöst wurde.

Hierauf sich stützend, machte Morton verschiedene Versuche, welche beweisen, dass der Kiesel im Roheisen nicht demselben mechanisch beigemengt (aussergewöhnliche Umstände ausgenommen), sondern mit dem Eisen chemisch gebunden vorkomme. Diese Verbindung ist

dem Kohlenstoffeisen analog nur mit dem Unterschied, dass sie nicht in der Graphitform vorkommt.

Bei diesen Versuchen machte Verf. zu gleicher Zeit die Erfahrung, dass Kiesel in stat. nasc. Joddämpfen ausgesetzt mit diesen, der gewöhnlichen Annahme entgegen, sich verbinde.

Der Kiesel kommt also im Roheisen als eine Kieseleisenverbindung vor, welche so zu sagen in dem Eisen gelöst wurde. (*The american Chemist. Nr. 61. July 1875. p. 23.*). *Bl.*

Kohlenstoffbestimmung des Eisens und Stahls.

Langley kritisirt die verschiedenen Kohlenstoffbestimmungen des Eisens und Stahls. Verf. verkennt keineswegs die Schwierigkeit, wenn es auf eine genaue Bestimmung ankommt, doch hat er nach folgender Methode gearbeitet gute Resultate erhalten.

Das fein pulverisirte und gesiebte Metall wird in eine kalte, schwefels. Kupferlösung geschüttet und diese nach und nach auf einem Wasserbade bis 80° C. unter beständigem Umrühren erhitzt. Sobald die Reaction beendet ist, wird das Kupfer mit dem Kohlenstoff, welche als ein lockerer Schwamm zurückbleiben, auf ein Astbestfilter gesammelt. Der Kohlenstoff kann in dieser Form mit Leichtigkeit ohne Verlust ausgewaschen werden.

Endlich wird diese ganze Masse in eine, vom Verf. construirte Porcellanverbrennungsröhre gebracht und entweder im Sauerstoff oder Luftstrome verbrannt. Die Hitze kann auf diese Weise viel stärker sein als wenn Röhren von böhmischen Glas angewandt werden. Die Oxydation des Kupfers und des Kohlenstoffs, selbst des Graphits geht leicht von Statten. Einmal ist die Hitze stärker und dann ist der Kohlenstoff in einem so fein zertheilten Zustande und von allen Seiten von Kupfertheilchen umgeben, so dass er verbrannt wird, sobald als das Kupfer selbst oxydirt wird.

Verf. bestimmte auf diese Weise den Kohlenstoff verschiedener Stahlproben, und können die so erhaltenen Resultate als sehr zufriedenstellend angesehen werden. (*The american Chemist. September 1875. No. 67. p. 87.*). *Bl.*

Kohlenstoffbestimmung im Gusseisen.

Alvargonzalez wendet folgendes Verfahren an:

10 g. Gusseisenbohrspäne werden mit neutraler schwefelsaurer Kupferoxydlösung (31 g. in der nöthigen Menge Wasser gelöst) behandelt, bis die Reaction beendet ist. Es wird sich metallisches Kupfer, Graphit, Kohlenwasserstoff, und etwas Kiesel abscheiden. Das Kupfer wird durch verdünnte Salpetersäure, indem diese auf Kohle nicht oxydirend wirkt, aufgelöst. Die Lösung wird verdünnt und der Rückstand auf ein faltenloses Filter gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Vom Filter sorgfältig in einen Platintiegel gebracht, wird derselbe bei 100° C. vollständig ausgetrocknet, gewogen und dann die Kohle verbrannt. Aus dem Verluste berechnet sich der Total-Kohlenstoffgehalt.

Vergleichende Analysen lassen die Brauchbarkeit dieser Methode erkennen. (*The american Chemist. No. 12. Juni 1875. p. 437.*). *Bl.*

Die Eisenerze von Cerro del Mercado bei Durango in Mexiko.

Chrustoschoff nennt folgende Erze dieses Eisenbergs.

1) Magnetit bildet die Hauptmasse und vorzugsweise die Höhenzüge derselben. Er ist von schwarzer Farbe und von körnig krystallinischem Gefüge. Sehr fein zertheiltes Erz zeigt deutliche magnetische Eigenschaften, so dass die Intensität derselben mit der Feinheit zunimmt. Die stärksten Magnete werden öfterer in den Höhlen als in den homogenen Massen gefunden. Es ist reines Eisenoxyduloxyd, giebt an 75 % metall. Eisen und kommt dem Magneteisenerzen Schwedens gleich.

2) Hämatit kommt auf der W. Seite des Berges, theils compact mit muschligem Bruch, theils Glimmerarten einschliessend, vor. Auf der S. W. Seite des Cerro kommt er als eine erdige Masse vor und wird rother Ocker genannt, welcher an 70 % Eisen enthält und vorzugsweise zu Stahl verarbeitet wird.

3) Alaunhaltiges Eisen, an dem S. W. Abhange des Berges, dessen Farbe braun mit roth gemischt ist.

4) Kieselhaltiges Eisen, dunkelroth wird von dem vorhergehenden Erz begleitet und giebt mit demselben einen guten Fluss, wenn es auch nicht viel Metall enthält.

5) Limonit, kommt in Nestern oder Adern des Magneteisensteins vor. Wegen seiner Unreinheiten und erdigen Natur ist es zu wenigen metallurgischen Processen zu verwenden. (*The american Chemist. Nr. 12. Juni 1875. p. 442.*).
Bl.

Verhalten des aus Meteoreisen bereiteten Eisenoxyds zum Magneten.

Lawrence Smith fand die magnetischen Eigenschaften des aus gewöhnlichem Eisen dargestellten Eisenoxyds abweichend von denen des aus Meteoreisen bereiteten.

Seine Untersuchungen führten zu folgenden Schlüssen:

1) Künstliches, aus gewöhnlichem Eisen und auf die verschiedenste Weise dargestelltes und bei niederer Temperatur getrocknetes Eisenoxydhydrat wird vom Magneten schwach angezogen. In und unter der Glühhitze verliert es die magnetische Eigenschaft vollständig.

2) Das aus reiner Meteoreisenlösung auf gewöhnliche Weise gefällte Eisenoxyd, welches bei niederer Temperatur getrocknet wurde, zeigt zum Magneten ein ähnliches Verhalten wie das gewöhnliche Eisenoxyd. Von 400° C. bis zur Glühhitze gebracht, weicht es aber in der Weise ab, dass es entschieden magnetisch wird.

3) Eisenoxyd aus gewöhnlichem Eisen bereitet, welches Nickel oder Cobalt oder beide zusammen in Spuren enthielt oder beigemischt wurde, zeigt dieselben magnetischen Eigenschaften wie jenes aus Meteoreisen bereitete Eisenoxyd.

4) Eisenoxyd aus Meteoreisen, welches keine Nickel- und Cobaltspuren enthielt, bereitet, zeigt dasselbe magnetische Verhalten wie das gewöhnliche Eisenoxyd.

5) Eisenoxyd, aus kupferhaltigem Eisen bereitet, verhält sich zum Magnet wie das aus Meteoreisen.

6) Eisenoxyd, welches aus reinem Eisen bereitet wurde, dem Mangan, Gold, Platin, Zink oder Calcium beigemischt war, hatte ganz dieselben magnetischen Eigenschaften des reinen Eisenoxyds.

Das abweichende magnetische Verhalten des geglühten und erkalteten Eisenoxyds aus dem Meteoreisen zu dem aus dem gewöhnlichen Eisen, führt der Verf. auf den Nickel- und Cobaltgehalt des ersteren zurück. Diese Metalloxyde, welche ein aus Meteoreisen bereitetes Eisenoxyd an 2—3 % verun-

reinigen, sollen die Reduction einer kleinen Menge Eisenoxyd in der Glühhitze zu Fe^3O^4 bedingen. Die magnetische Eigenschaft dieses Oxyds nimmt bis zur Glühhitze zu und lässt sich von da ab durch anhaltendes Glühen nicht steigern.

Chandler nimmt an, dass sich in der Glühhitze, Nickel, Cobalt oder Kupferoxydul mit dem Eisenoxyd verbunden habe z. B. NiO, Fe^2O^3 analog den FeO, Fe^2O^3. (*The american Chemist. Nr. 58. April 1875. p. 356.*). *Bl.*

Darstellung von reinem Nickel.

Galvanische Nickelüberzüge anderer Metalle werden immer häufiger angewendet und man bedarf hierzu grosser Mengen reiner Nickelsalze. Bislang wurden dieselben aus dem mit Kupfer, Eisen und etwas Arsen verunreinigten Nickelmetall des Handels durch Lösen in Säuren, Fällen des Kupfers und Arsen durch Schwefelwasserstoff und Abscheiden des Eisens mit überschüssigem Ammoniak gewonnen, doch war aus dem in Lösung bleibenden ammoniakalischen Nickelsalz das Ammoniak schwer zu entfernen.

Terreil schlägt daher ein anderes Verfahren vor. Nach ihm wird das rohe Nickel in seinem achtfachen Gewicht Königswasser gelöst, zur Trockne verdunstet, der lösliche Theil des Rückstandes in Wasser aufgenommen und nun durch Eisen das Kupfer ausgefällt. Das Filtrat behandelt man nach vorheriger Oxydation durch Salpetersäurezusatz und Schwefelsäurezusatz mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt, wodurch Eisenoxydhydrat und schwefelsaurer Baryt entstehen, während die Flüssigkeit nur noch reines leicht krystallisirbares Nickelsulfat gelöst enthält. (*Bulletin de la Soc. Chimiq. de Paris. Nouv. Sér. T. XXIII. 1875. pag. 6.*). Dr. *G. V.*

Chlorammoniumnickel

stellte Mitchel aus käuflichem Nickel folgendermassen dar. 29,5 zerriebenen Nickel wurden in 103 Theile NO^5 von 1,38 spec. Gew. gelöst, die Lösung zur Hälfte eingedampft mit 10 Thln. dest. Wasser gemischt und dann mit kohlensaurer Natronlösung (60 : 180) gefällt. Der entstandene kohlensaure Nickelniederschlag in 220 Thl. HCl von 1,161 spec. Gew. gelöst, der Ueberschuss mit Ammoniak neutralisirt und zur Trockne eingedampft, lässt eine gelb grünliche Masse zurück, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist.

Man kann dieses Doppelsalz vortheilhaft anstatt des Nickelchlorür anwenden, indem es beständiger ist und sonst denselben Werth hat. (*The american Chemist. Nr. 63. Sept. 1875. p. 90.*). *Bl.*

Schwefelsaure Nickelammoniumbereitung.

Loughlin stellte das käufliche Salz nach folgenden Methoden vortheilhaft dar.

1) 29,5 Theile käuflicher und fein zerriebener Nickel wurde in 103 Th. NO^5 von 1,38 spec. Gew. bei mässigem Feuer aufgelöst, zur Trockne eingedampft und so lange erhitzt als rothe Dämpfe entwichen. Der Rückstand in 208 Theile verdünnte SO^3 (105,4 Th. SO^3 von 66° B enthaltend) gelöst, wurde mit Salmiakgeist sorgfältig gesättigt, die Lösung zur Hälfte eingedampft und zur Krystallisation hingestellt.

2) 29,5 Theile käuflicher und fein zerriebener Nickel wurden mit 103 Thln. NO^5 von 1,38 spec. Gew. und 54 Thln. SO^3 von 66° B so lange in einer Porcellanschaale erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen und die Auflösung vollständig ist. Mit 20 Thln. dest. Wasser, ist der Rückstand bis zum Kochpunkt zu erhitzen und während des Kochens eine schwefels. Ammoniaklösung (60 : 180) nach und nach zuzusetzen. Bis zur Bildung eines leichten Schaumes auf der Oberfläche verdunstet, wird es erkaltet schöne Krystalle geben; die Ausbeute war 92 % der berechneten. (*The american Chemist. Nr. 63. Septemb. 1875. p. 90.*). *Bl.*

Die blaue Färbung der Zinkretorten in den belgischen Zinköfen,

welche nach einigem Gebrauch entsteht, ruft nach Degenhardt ein künstlich gebildetes Zinkaluminat hervor. Es ist um so dunkelblauer, je mehr Zinkoxyd zugegen ist, es entsteht durch Einwirkung des metallischen Zinks auf den Thon der glühenden Retorten unter Freiwerden von Kiesel und hat die Eigenschaft des Gahnits = $\text{Zn}\Theta, \text{Al}^2 \Theta^3$.

Künstlich stellte Herbert P. Steams dieses Mineral dar, indem er in eine starke Glasröhre auf eine Seite metallisches Zink und auf die andere Seite Ammoniakalaun brachte. Das Zink wurde zuerst in einem Gebläse erhitzt, während ein Luftstrom von dieser Seite durch die Röhre ging. Tritt die

Oxydation des Zinks ein, so wird das andere Ende der Röhre, wo der Ammoniakalaun liegt, so lange erhitzt, als noch flüchtige Stoffe entweichen. Nach dem Abkühlen ist der Rückstand des Ammoniakalauns hellblau gefärbt. (*The american Chemist. Nr. 58. April 1875. p. 355.*). *Bl.*

Analyse eines sauren Grubenwassers aus der Empire Mine, Luzerne Co., Pa.

Nach Becker enthält dieses sehr saure Wasser in einer Gallone (U. S.)

$FeSO^4$	1,338 gran
$Fe^2 . 3(SO^4)$	30,517 „
$Al^2 . 3(SO^4)$	55,128 „
$CaSO^4$	31,431 „
$MgSO^4$	3,474 „
$H^2 SO^4$	23,513 „
HCl	0,030 „
	145,431 gran.

Es müssen die Eisenpyrite, welche in dem Schiefer- und Kohlenlager liegen, nach folgenden Gleichungen oxydirt worden sein:

$$FeS^2 + H^2O + O^7 = FeSO^4 + H^2SO^4.$$

$$2FeS^2 + H^2O + O^{15} = Fe^2 3(SO^4) + H^2SO^4.$$

Die freie Schwefelsäure greift den Schiefer an und schwefelsaure Thonerde, schwefels. Kalk und Magnesia werden so gebildet. (*The american Chemist. Nr. 58. April 1875. p. 356.*). *Bl.*

Künstliche Asphalte.

Walter versuchte durch Einleiten eines anhaltenden Luftstromes in bis zu 140—145° erhitztes Petroleum von verschiedenem spec. Gew., dessen Kohlenwasserstoffe zu oxydiren, was ihm auch gelungen ist. Um nicht durch die zu gleicher Zeit übergehenden leichten Kohlenwasserstoffe des Petroleums in seinen Versuchen unterbrochen zu werden, wandte Verf. ein schweres Petroleum von 28° B an. Die Einwirkung dauert ununterbrochen 4 Tage lang, während welcher Zeit zuweilen etwas Bleiglätte dem Petroleum zugesetzt wurde. Das Oel war ausserdem frei von Theer und anderen Unreinheiten. Die 4 Substanzen, welche er erhielt, standen in gewisser Beziehung zu einander.

Eine harzartige, glänzende braune Masse, welche sich beim Abkühlen des heissen Oeles ausscheidet, ist in Naphta, kochendem Alkohol und Natronlauge unlöslich, löst sich dahingegen in Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff und Aether leicht auf. Die Chloroformlösung wird durch Naphta nicht gefällt, aber färbt sich hyacinthenroth. Beim Verbrennen entwickelt es einen bituminösen Geruch. Seine Zusammensetzung drückt folgende Formel aus $C^{40}H^{46}O^{5}$. Bei einer weiteren Oxydation fällt als ein braunes Pulver $C^{40}H^{40}O^{5}$ nieder, welches am Boden des Gefässes stärker erhitzt in festen Asphalt $C^{40}H^{38}O^{5}$ übergeht und endlich bei langer und anhaltender Einwirkung der Luft $C^{40}H^{38}O^{7}$ wird.

Letztere festen Oxydationsproducte verhalten sich zu dem Lösungsmittel wie oben, nur dass die Chloroformlösung durch Naphta als ein dunkelbraunes Pulver gefällt wird. Beim Schmelzen werden sie zersetzt, brennen mit gelber russiger Flamme und lassen eine leichte poröse Cokesmasse zurück. Dem Ansehen nach gleichen sie bituminösen Kohlen und dem Grahamit. Ihre chemische Zusammensetzung und ihr Verhalten zu dem Lösungsmittel bringt sie mit dem Anthracoxenit in gewisse Beziehung.

Während der Einwirkung des Luftstroms auf das erhitzte Oel, kühlen sich in der kalten Vorlage kein Wasser, sondern nur leichte Kohlenwasserstoffe und unverdichtete Gase ab. Diese Versuche geben vielleicht Aufklärung über die Bildung der natürlichen Asphalte, wie des Albutits und Grahamits. Sollte es nicht wahrscheinlicher sein, dass diese festen oxydirten Kohlenwasserstoffe entstanden sind durch lange anhaltende Einwirkung der Luft auf mässig erwärmtes Petroleum, welches die Spalten der Erde erfüllte, wo sie jetzt verkommen, als dass sie ihre Entstehung der allmähligen Verdampfung der flüchtigen Bestandtheile verdanken. (*The american Chemist. Nr. 58 April 1875. p. 360.*). *Bl.*

Theerwasser und Theer-Einathmungen.

Magnes-Lahens vermischt Theer mit Sand oder gestossener Kohle und findet, lass diese unlöslichen Körper die Löslichkeit des Theers in Wasser befördern. Vorzugsweise nimmt er zu 6 Theilen Tannensägespänen 3 Theile Theer und bereitet sich auf diese Weise einen pulverisirbaren Theer. Werden davon 9 g. mit einem Liter Wasser bei

gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden lang unter öfterem Umschütteln macerirt, so enthält das Wasser im Mittel 1 g. Theerextract. Erwärmt man dahingegen das Wasser bis zu 60°, so erhält das Wasser nach 5 Minuten 2 g. Extract und 3 mal soviel pulverisirter Theer giebt einem Liter Wasser, welches bis zu 60° erwärmt wurde, 6 g. Extract ab. Diese Lösung ist dann gesättigt.

Um die flüchtigen Stoffe des Theeres bequem einathmen zu können, rollt Verf. stark getheertes Papier mehremal zusammen und füllt den hohlen Raum mit dem pulverisirten Theer aus. Die beiden Oeffnungen werden durch getheerte Baumwolle geschlossen und die flüchtigen Stoffe vermittelst einer Cigarrenspitze eingezogen. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 21. Novembre 1875. p. 613.*). *Bl.*

Einfache Methode, die ursprüngliche Dichtheit der Würze in gegohrenem Biere zu bestimmen.

Die Bieranalyse ist eine sehr schwierige Operation. Das Bier enthält gewöhnlich: Kohlensäure, Alkohol, Dextrin, Zucker, Gerbsäure, Hopfenharz, verschiedene Eiweiss- und Klebersubstanzen, Hefenextract, Fette, Ammoniaksalze, Salze und Malz, Hopfen und Wasser. Ferner enthält das Bier, infolge der Gährung, Milchsäure, Essigsäure, Salze dieser Säuren, je nach dem Grade der Malzdarrung verschiedene pyrogene Producte u. s. w.

Der densimetrische Versuch ist bei einer so complicirten Substanz unzuverlässig; abgesehen von der Schwierigkeit, die ursprüngliche Dichtheit eines Bieres herzustellen, bildet sich durch die Gährung selbst Alkohol, andere Stoffe, wie Essigsäure und Milchsäure, die man in der Praxis nicht beseitigen kann und die zu Fehlerquellen werden. Man kann also nur approximativ die Dichtheit des gegohrenen Bieres bestimmen und dazu giebt Laurent, Bierbrauer in Issy, folgende Methode an:

Man bringt eine bestimmte Menge Bier, z. B. ein Liter, in ein graduirtes Gefäss und destillirt genau die Hälfte ab. Das Destillat enthält Wasser und den ganzen Alkoholgehalt des Bieres. Man wiegt mit einer Spirituswage, dividirt die gefundenen Grade durch 2 und erhält so die Alkoholmenge in einem Liter Bier. Durch eine dazu eingerichtete Tabelle bestimmt man die dem Alkohol entsprechende Zuckermenge

und die bezügliche Dichtigkeit. Nehmen wir an, wir hätten 4⁰ gefunden. Der Bierrückstand wird nun mit Brunnenwasser zu einem Liter ergänzt, diese Mischung wird mit dem Dichtigkeitsmesser gewogen. Finden wir nun z. B. 3⁰, so wird 4⁰ plus 3⁰ oder 7⁰ die ursprüngliche Dichtheit der Würze angeben.

Etwa im Bier vorhandene Essigsäure wird mit dem Alkohol überdestilliren und dann, wegen ihrer grösseren Schwere, die alkoholometrische Anzeige etwas beeinträchtigen. Diese leicht anwendbare Methode ergiebt desshalb gewöhnlich eine etwas zu geringe Dichtheit. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools, 1875. 22. August.*) *R.*

Das Bier

war Gegenstand eingehender Discussionen im Congrès international des Sciences médicales, der im September 1875 in Brüssel tagte.

Die Resolutionen des Congresses verdienen durch ihre Wichtigkeit die Aufmerksamkeit der Physiologen, Philanthropen, Nationalökonomen und Industriellen; sie verdienen die Aufmerksamkeit aller derjenigen, welche sich für das verwickelte Problem der allgemeinen Ernährung und der Entwickelung von Industrie und Ackerbau interessiren.

Der internationale Character des Congresses verleiht seinen Beschlüssen eine hohe Bedeutung für ganz Europa und es unterliegt keinem Zweifel, dass alle Regierungen den Brauereien gegenüber Massregeln treffen werden, welche den Beschlüssen des Congresses entsprechen. Bei allen gesetzgebenden Versammlungen Europas steht die Bierfrage auf der Tagesordnung.

Freunde wie Feinde der Brauereien haben dasselbe hoch philanthropische und humanitäre Endziel, dahin zu gelangen, dass ein nahrhaftes und hygieinisches Getränk möglichst gut und möglichst billig hergestellt werde.

Die Resolutionen des Congresses in der Sitzung am 23. September 1875 waren:

1) Nur diejenigen gegohrenen Getränke sind „Bier“, die aus Getreide und Hopfen hergestellt werden.

2) Keine andere Substanz kann diese Bestandtheile ganz oder theilweise ersetzen.

3) Alle Substitutionen sind als betrügerische Verfälschungen zu betrachten und fallen, selbst wenn sie der Gesundheit nicht nachtheilig sind, unter das Strafgesetz. (*Revue des Bières, des Vins et des Alcools. Nr. 97. 1875.*)
R.

Neue Säure im Urin nach dem Gebrauch von Chloralhydrat.

Nach den Untersuchungen von Musculus und de Mermé wird Chloralhydrat im Organismus nicht zersetzt und werden keine Zersetzungsproducte im Urin gefunden, sondern ein Theil geht als unveränderter Chloral, ein anderer Theil desselben verbindet sich mit einem Stoff im Organismus und geht als solcher in den Urin über. Aehnlich wie die Benzoësäure sich mit dem Glycocoll verbindet und sich als Hippursäure ausscheidet.

Der zur Untersuchung genommene Urin war sauer und reducirte die alkal. Kupferlösung und lenkte die Polarisationsebene nach links, und zwar um so mehr als die Chloralhydratgabe gesteigert worden war.

Der frische Urin wurde mit neutralem essigsauren, dann mit basisch essigs. und zuletzt mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gefällt und die verschiedenen Niederschläge durch SH zersetzt.

Der Polarisationsapparat zeigte, dass in dem basisch essigsauren Bleiniederschlage der zu suchende Stoff sei, welcher in Aetheralkohol sehr löslich war. Eingedampfter Urin wurde jetzt mit Aetheralkohol geschüttelt, dem vorher etwas SO^4H oder ClH zugesetzt war, geschüttelt. Der Rückstand nach den Verdampfen des Aethers lenkte die Polarisationsebene stark nach links. Verf. stellte nach dieser Methode das Kali, Natron und Kupfersalz krystallinisch und das Barytsalz amorph dar.

Die Säure wurde isolirt in sternförmigen Krystallen, welche dem Tyrosin ähnlich sind. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

C	31,60
H	4,36
Cl	26,70.

In Wasser, Alkohol und Aetheralkohol ist dieselbe sehr löslich, dahingegen in Aether unlöslich. Lackmuspapier

wird stark geröthet und Carbonate durch dieselbe zersetzt. Alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen werden ebenso als Silberlösungen von derselben reducirt. Die Säure lenkt ebenso wie das Kalisalz die Polarisationsebene nach links.

Verf. nennen diese Säure „Acide urochloralique.“ (*Repert. de Pharmacie. Nr. 14. Juillet 1875. p. 122.*). *Bl.*

Taurin.

Die Arbeiten von Kolbe, Seybert und Salkowski haben es wahrscheinlich gemacht, dass das allgemein als Isäthionamid aufgefasste Taurin in Wirklichkeit kein Amid, sondern ein ächter Glycocoll, somit eine Aminsäure sein müsse. Trifft die neue Anschauung das Richtige, so wurde es wahrscheinlich, dass man einerseits Taurinsalze musste herstellen können und dass andererseits das Taurin sich mit Cyanamid zu einem den Kreatinen analogen Körper vereinigen werde.

R. Engel hat die betreffenden Versuche unternommen und durch Erwärmen einer wässerigen Taurinlösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Wasserbad einen weissen in Wasser gar nicht, in verdünnter Essigsäure kaum, in Chlorwasserstoffsäure dagegen leicht löslichen Körper erhalten, welcher sich erst über 140° erhitzt zersetzt und nach der Formel $\left(\begin{matrix} CH^2 \, NH^2 \\ CH^2 \, OSOO \end{matrix}\right)^2 Hg + HgO$ zusammengesetzt, folglich als ein basisches Quecksilbersalz des Taurins anzusehen ist. Das entsprechende neutrale Salz scheint gleichfalls zu existiren, in Wasser sehr leicht löslich zu sein und zu entstehen, wenn eine Taurinlösung gleichzeitig mit Quecksilberchlorid und etwas Kaliumcarbonat behandelt wird.

Wurde endlich eine Taurinlösung mit überschüssigem Cyanamid behandelt, drei Monate sich selbst überlassen und dann verdunstet, so erhielt man zunächst Krystalle von Dicyanamid, dann aber einen weissen Körper, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in einem grossen Ueberschusse kochenden Alkohols vom Taurin unterschied. In Wasser gelöst und mit etwas salpetersaurem Silber nebst Kaliumcarbonat versetzt, gab er einen weissen, beim gelinden Erwärmen sich reducirenden Niederschlag. Engel ist daher geneigt, jenen Körper für ein dem Taurin correspondirendes Kreatin anzusehen und behält sich dessen nähere Untersuchung vor. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 244.*). Dr. *G. V.*

Blutgerinnung.

Die von E. Mathieu und V. Urbain aufgestellte und auch an dieser Stelle schon berührte Hypothese der Ursache der Blutgerinnung erfährt mannigfache Angriffe. Nach Obigen ist die Kohlensäure die Veranlasserin der freiwilligen Gerinnung des Bluts, und das im Plasma aufgelöste Fibrin coagulirt während des Lebens aus dem Grunde nicht, weil das Kohlensäuregas ebenso wie der Sauerstoff chemisch an die rothen Blutkörperchen gebunden ist. Diese Ansicht wird von den genannten Forschern auch gegenüber den Einwendungen aufrecht erhalten, welche Gautier dagegen erhoben hat. Der Letztere hat nemlich Blut mit etwa fünf Procent Chlornatrium versetzt bei einer Temperatur von 8° C. stehen lassen, wobei keine freiwillige Gerinnung eintrat; ja als er durch die mittelst Filtration von den Blutkügelchen befreite Flüssigkeit einen Kohlensäurestrom leitete, war auch nichts von irgend einem Coagulum wahrzunehmen.

Urbain und Mathieu machen gegen diesen Einwurf geltend, dass die niedere Temperatur bei Gautiers Versuchen eine Hauptrolle gespielt habe, insofern als eben bei so niederen Graden die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Faserstoff kaum bemerkbar sei. Wird jenes mit Kochsalz versetzte Blut auch nur eine Viertelstunde lang auf 25 bis 30° erwärmt, so erfolgt Gerinnung. Stärkerer Chlornatriumzusatz vermag allerdings auch bei höheren Temperaturen die Gerinnung zu verhindern, allein nur aus dem Grunde, weil sich Kohlensäure in Salzlösungen um so weniger löst, je concentrirter dieselben sind. Auch Kalkwasser wird ja durch einen Kohlensäurestrom nicht mehr gefällt, sobald man ihm sein gleiches Volumen einer gesättigten Chlornatriumlösung zusetzt.

Durch Chlornatrium und niedere Temperatur wird also die Einwirkung der Kohlensäure auf das gelöste Blutfibrin gehindert, nicht aber bewiesen, dass unter anderen Umständen die Kohlensäure die Blutgerinnung nicht bewirken könne. (*Journal de Pharmac. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 247.*). Dr. *G. V.*

Die Analyse eines Menschen.

Dr. Lancaster in London hat kürzlich einen ganzen menschlichen Cadaver analysirt und die Resultate seiner Arbeit während einer Vorlesung über Chemie seinen Zuhörern in

greifbarer Form vorgelegt. Der Cadaver hatte gewogen 158,4 Pfund, und es waren nun ausgestellt 23 Pfund Kohle, 2 Pfund Kalk, 22 Unzen Phosphor, je 1 Unze Kalium, Natrium, Eisen, Magnesium und Silicium. Nicht ausgestellt waren die 5595 Cubikfuss Sauerstoff, 105900 Cubikfuss Wasserstoff und 52 Cubikfuss Stickstoff, welche gleicherweise gefunden worden waren. Diese Stoffe hatten 121 Pfund Wasser, 16,5 Pfund Leim, sowie entsprechende Mengen von Fett, Fibrin, Albumin, phosphorsauren Kalk u. s. w. gebildet. Wir vermissen die Erwähnung von Chlor, Fluor und Schwefel und entnehmen überhaupt die ganze Mittheilung, sowie besonders auch die obigen Zahlen nicht ohne Misstrauen dem amerikanischen Blatte. (*The Pharmacist of Chicago. Vol. VIII. Nr. 10. October 1875.*). Dr. *G. V.*

Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren im Handel vorkommenden Sorten des Galbanum- und Ammoniakgummis.

Eduard Hirschsohn, welcher eine längere Abhandlung darüber schrieb, resumirt in Kürze seine Resultate wie folgt: Die vergleichende Untersuchung beider Gummiharze gewährt manchen Anhaltepunkt, um mit vollständiger Sicherheit auf chemischem Wege das Ammoniacum und Galbanum zu unterscheiden, ja sogar einzelne Handelssorten als solche zu erkennen und Verfälschungen nachzuweisen, wie sich aus einer beigegebenen Tabelle ersehen lässt. Besonders giebt das Verhalten der Gummiharze gegen Petroleumäther ein wichtiges Kriterium an die Hand, die Güte, wie auch die Verfälschungen darzuthun. Der einige Zeit mit den Gummiharzen in Berührung gewesene Petroleumäther darf beim Erwärmen auf 120° nur einen Rückstand hinterlassen, welcher höchstens 1 % vom Gewicht des Harzes ausmacht, widrigenfalls eine Verfälschung vorliegt. Auch darf der Petroleumätherrückstand keinen Schwefel enthalten. Bei den persischen Sorten darf der Petroleumätherrückstand nicht unter 65 %, bei den Levantischen in granis nicht unter 63 % fallen; bei Galban. in massis nicht unter 60 %, bei Ammoniac. in granis nicht unter 66 %, bei in mass. nicht unter 55 % sein.

Bei den persischen und Levantischen Sorten in Körnern darf der Aschengehalt 4 %, bei den Levantischen in Massen

6 %, bei Ammoniac. in Körnern und in Massen 3 % nicht übersteigen.

Salzsäure färbt die persischen Harze gelbroth, welches in roth übergeht; hingegen werden die Levantischen violett gefärbt. Salpetersäure färbt die Petrolätherauszüge bei den persischen Sorten rosenroth, die Levantischen violett. Bromdämpfe färben die Persischen schwach oder intensiv violett, die Levantischen gelblich. Die afrikanischen und persischen Ammoniaksorten lassen sich durch Chlorkalklösung unterscheiden, welche die Persischen orange färbt, während bei den Afrikanischen keine Färbung eintritt. Um Galbanum und Ammoniak zu unterscheiden, dient ebenfalls Chlorkalklösung, die alle Galbanumsorten nicht verändert, hingegen die persischen Ammoniaksorten orange färbt. Um africanisches Ammoniak von Galbanum zu unterscheiden, kann man auch wie die Reaction mit Schwefelsäure und Salzsäure bei dem Gummiharz, diej. mit Salpetersäure und Bromdämpfen bei den Petroleumätherauszügen benutzen. Persische Harze schmelzen bei 40 bis 50° C., afrikanische bei 36° C. Beim Kochen des Aetherharzes aller Galbanumsorten mit Wasser lässt sich Umbelliferon nachweisen, was bei dem persischen Ammoniak nicht der Fall ist; dieses lässt bei ähnlicher Behandlung einen phloridzinartigen Körper erkennen.

Die beiden Gummiharze sind zusammengesetzt: aus einem ätherischen Oel, aus verschiedenen Harzen, Gummi, Zucker, Dextrin, bassorinähnlichen Körpern und beim Galbanum und afrikanischen Ammoniak Umbelliferon.

Als rein pharmacognostisches Resultat sei hier noch angeführt, dass man in den jetzt im Handel vorkommenden Sorten levantischen Galbanums keine Früchte, selten Stengel, und stets Wurzelstöcke eingemengt findet, während das persische Galbanum stets Früchte und Stengel enthält. (*Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrg. XIV. Nr. 13.*). *C. Sch.*

Cochenille

ist von Teneriffa nach Mysore importirt. Die Thiere haben den dort acclimatisirten Cactus angenommen; das Klima bekommt ihnen gut, und der Versuch scheint gelungen zu sein. (*Journ. Applied Science. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 276.*). *R.*

C. Bücherschau.

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, bisher herausgegeben von Dr. A. Wiggers und Dr. A. Husemann, fortgesetzt von Dr. G. Dragendorff, ord. Professor der Pharmacie in Dorpat. Neue Folge des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharm. Jahresberichts. 9. Jahrgang. 1874. (Der ganzen Folge 34. Jahrgang). Göttingen, Vandenhoeck und Ruprechts Verlag. 1875. 549 S.

Nachdem die bisherigen Herausgeber der Jahresberichte auf Fortführung verzichtet, hat sich Herr Prof. Dragendorff, um ein Unternehmen, welches sich so viele Freunde erworben, nicht ins Stocken gerathen zu lassen, zur Abfassung der nächsten Jahresberichte bereit erklärt. Am Schlusse des Vorworts bemerkt Verf., dass er dem greisen Altvater der Pharmacie, Wiggers, herzlichen Dank zolle und wünscht, dass es demselben vergönnt sein möge, sich noch lange unserer Wissenschaft und ihrer Fortschritte zu erfreuen und dass derselbe mit den Leistungen einer jüngeren Generation, welche er durch Lehre und Beispiel heranzuziehen geholfen, zufrieden sein möge.

Die Eintheilung des Werkes ist nahezu die frühere; I. Literatur, II. Pharmacie im Allgemeinen, III. Pharmacognosie, IV. Pharmaceutische Chemie, V. Pharmacie gemischter Arzneikörper, VI. Toxicologie und gerichtliche Chemie. Der Abschnitt „Miscellen" ist weggefallen; die betreffenden Notizen sind den Abschnitten II—V eingereiht. Eine wesentliche Aenderung ist nur hinsichtlich der chemischen Aequivalentgewichte eingetreten, indem jetzt diejenigen Zahlen zu Grunde gelegt sind, welche von Kolbe und Reichardt adoptirt wurden. Auf Durchführung einer einheitlichen Nomenclatur ist vorläufig verzichtet. Besondere Aufmerksamkeit ist den Angaben über die einschlägige Literatur gewidmet. Etwaige Einwendungen des Verf. gegen die referirten Arbeiten sind durch Klammern kenntlich gemacht. Die Zusammensetzung mancher Geheimmittel findet sich angegeben.

Ohne auf den reichhaltigen Inhalt näher einzugehen, mag bemerkt werden, dass die Cultur der Cinchonen in holländisch Indien wieder ausführliche Berücksichtigung gefunden hat. Im Uebrigen glaube ich die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, dass die Freunde der früheren Jahresberichte die Leistungen des neuen Herausgebers, sowohl hinsichtlich der Gediegenheit als der Reichhaltigkeit des Inhaltes mit Dank anerkennen werden.

Bissendorf, Mai 1876. Dr. *R. Kemper.*

Year-book of Pharmacy, comprising abstracts of papers relating to Pharmacie, Materia medica, and Chemistry contributed to British and foreign Journals with the Transactions of the British Pharmaceutical Conference at the twelfth annual meeding held in Bristol, August 1875. London: J. & A. Amrchill.

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the twenty-third annual meeding, held in Boston, Mass., September 1875. Philadelphia: Sherman & Co.

Wiederum liegen zwei stattliche Bände ausländischer Literatur vor uns, welche bestimmt sind, Zeugniss abzulegen von dem culturgeschichtlichen Fort- oder Rückschritt der Nationen event. der Kreise, denen sie entstammen.

Die Anordnung des Stoffes ist in beiden Büchern die altbekannte. Das Yearbook giebt in einer kurzen Einleitung einen Ueberblick über die hervorragendsten Arbeiten, Erfindungen und Entdeckungen des verflossenen Jahres. (Acid. salicyl., Kosmanns Studien der Digitalisbasen, Sonnenscheins Umwandlung des Brucins in Strychnin durch einfache Oxydation, Merk's Kosin, Whrights Arbeiten über Opiumwerthbestimmung, Pfeffermünzölprüfung und Aconitbasen, Bauers Arbeiten über Jod- und Bromwasserstoffverbindungen der Alkaloïde, Boile, Jobst, Wippen, Klunge, Boireaux Arbeiten über Alkaloïde bez. deren Entdeckung, Croig, Rochleder, Tildens Arbeiten über Bestandtheile der Aloë, Faust und Homeyers Arbeiten über Eucalyptol und Cymen, Kingzett Arbeiten über die Oxydation ätherischer Oele, Mering und Musculus Arbeiten über die irrige Ansicht Liebreichs bez. der Spaltung des Chloralhydrats im menschlichen Körper, Engel über Crotonchloralhydrat, Bergeron und Hôte's Beweis für das normale Vorkommen von Kupfer im menschlichen Körper; Einführung neuer Mittel, Jaborandi als Diaphoreticum, Boldo als Toxicum, Gurjunbalsam (Woodoil) als Ersatz des Copaivabalsams, Coca als Roborans, Goa und Bahia oder Ararobapulver als Zusatz in Salben bei Flechten etc., Carnaubawurzel als Diureticum, Saft der Agave Americana als Antiscorbuticum, Oel der Aleurites triloba als Ersatz für Ricinusöl; Mittheilungen über Cinchonaarten und Rhabarber, über den Williams'schen 1000 grädigen Thermometer, in welchem Gefrier- resp. Siedepunkt des Wassers bei 100 resp. 350° liegen etc. etc.).

Der nun folgende Theil enthält über diese und viele andere Gegenstände ausführliche Mittheilungen, welche den verschiedensten Journalen aller Nationen entnommen sind.

Die Generalversammlung verläuft wie gewöhnlich. Nach Erledigung geschäftlicher Mittheilungen hält der Präsident seine feierliche Anrede; Prof. Dragendorff in Dorpat wird zum Ehrenmitglied erwählt, und zwanzig Vorträge werden gehalten und discutirt. Wenngleich diese wissenschaftlichen Arbeiten auch herzlich wenig Neues bringen, und sich kaum über dem Niveau der Mittelmässigkeit halten, soll doch der Rede des Präsidenten Grave ausführlicher gedacht werden.

Derselbe drückt zunächst seine Freude über die Wiedervereinigung mit der brit. Gesellschaft für wissenschaftlichen Fortschritt, sodann seinen Dank der Pharm. Gesellschaft für Grossbritannien für die noble Aufnahme im vorigen Jahre aus und begrüsst die Stadt Bristol. Er wendet sich den Provincialvereinen zu, schildert ziemlich drastisch den gewöhnlichen

Verlauf derselben und schlägt vor, man möge sich, anstatt oberflächlich mit ganz neuen Sachen, lieber mit solchen beschäftigen, welche bereits discutirt wären und zu denen die Generalversammlungen Anregung gäben. Beglückwünscht werden die Apotheker Yorkshire's wegen der Gründung eines College of Science für ihre Benutzung, sowie diejenigen von West-England und Süd-Wales wegen der Gründung einer School of Science and Literatur, welche in Beziehung mit der Universität Oxford treten wird. Aufmerksam gemacht wird auf den Gitchrist-Fonds, welcher jährlich 4000 L. S. zur Unterstützung wissenschaftlicher Unternehmungen disponibel hat. Die oft ventilirte Frage, ob nicht die Abnahme des Vorbereitungsexamen von der bisherigen Commission auf das Lehrercollegium zu übertragen sei, ist zu Gunsten der letzteren entschieden. Die practische Frage wegen früheren Schlusses der Geschäfte der ordentlichen Apotheker wird erledigt werden durch Einführung von Nachtjourdienst, um den Lehrlingen Zeit zur wissenschaftlichen Ausbildung zu gewähren. Beklagt wird der Mangel an Laboratorien wegen Mangels an Platz, dafür gerathen, solche auf dem Boden (!) unter dem Dache anzulegen und sie auszustaffiren mit Utensilien, welche permanenten Ausstellungen entnommen werden sollen, zu denen betr. Firmen veranlasst werden möchten. Die endliche Errichtung einer unabhängigen Irischen Pharm. Gesellschaft wird constatirt, dabei aber Besorgniss ausgedrückt, dass sie von dem Irischen Apothekerverein möge abhängig gemacht werden, die geringen Anforderungen werden bedauert und in Frage gestellt, ob nicht unwissende englische Pharmaceuten ihr Diplom aus Irland holen werden. — Gelegentlich der Leistungen der Commission für die Internationale Pharmacopöe macht sich Grove lustig über die zarte Sorgfalt, mit der jede Discussion vermieden wurde, die nur irgend wie hätte in Russland anstössig werden können, hält noch einen Rückblick auf die Wiener Sitzung und behauptet schliesslich, die event. Pharmacopöe würde eher einer Fusion zwischen deutscher und französischer Pharmacopöe entsprechen, als wie Englischen Wünschen und Bedürfnissen zu Gute kommen; dagegen wünscht er für England möglichst bald die Einführung einer Maximaldosenbestimmung. Mit Hinweis auf die massenhaft eingeführten neuen Droguen, von denen sich verhältnissmässig nur wenig fest einbürgerten, wünscht er, dass, so wie das Parlament alljährlich bedeutende Mittel zur Erforschung ansteckender Krankheiten aussetze, es doch auch zur physiologischen Prüfung neuer Medicamente gleiche Summen bewilligen möge. Nachdem er die hervorragendsten Erscheinungen des verflossenen Jahres, die bereits in der Einleitung Erwähnung gefunden haben, hat Revue passiren lassen, schliesst er mit einigen warmen, dem Andenken Hanbury's gewidmeten Worten.

Präsident für 1876 wird Prof. Pledwood-London; Platz für die Generalversammlung: Glasgow.

Die Proceedings enthalten in ihrem ersten Theil die Berichte der verschiedenen Comités (für unofficinelle Formeln, für Elixire, für Verunreinigungen und Verfälschungen, für Ausstellungsgegenstände und für Gesetzgebung). Der Bericht über die Fortschritte der Pharmacie enthält, ähnlich wie das Yearbook, Auszüge aus den verschiedensten Journalen, die wichtigsten Erfahrungen enthaltend; wir erwähnen hieraus Ender's Universalapparat für Laboratorien, Simonsin's Apparat in verschiedenen Formen, dgl. Pulvermühlen etc. durch sehr schöne Illustrationen erläutert. Sodann folgen eine Reihe Originalaufsätze im Bereich der Pharmacie, Materia medica und Chemie, die sich jedoch mehr der amerikanischen Praxis, als wie allgemeiner wissenschaftlicher Forschung zuneigen. Be-

achtenswerthe Artikel sind die von Marnal: Ueber eine neue Art der Phosphorsäurebereitung und Notiz über Bromwasserstoffsäure, sowie von Scheffer: Ueber Pankreatin.

Die Generalversammlung wird vom Präsidenten L. Diehl eröffnet, welcher nach kurzer allgemeiner Einleitung die hervorragendsten Erscheinungen des verflossenen Jahres, Jaborandi, Digitalin, Salicylsäure ausführlich bespricht und mit geschäftlichen Mittheilungen schliesst. Im weiteren Verlaufe werden die Mittheilungen der verschiedenen Comités entgegen genommen, wobei der Permanentsecretair über die Arbeiten der im Jahre 1879 in London wieder zusammentretenden Commission für die internationale Pharmacopöe, sowie über die grossartigen Vorkehrungen berichtet, welche in Bezug auf Gastfreundschaft und Bequemlichkeit von dem Lokalcomité in Philadelphia für die diesjährige Generalversammlung getroffen werden, ferner über einen Bericht der Amer. Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege. — Der Ebertpreis ist Mr. Charles L. Mitchell-Philadelphia verliehen für seine Arbeit über die wirksamen Bestandtheile des Veratrum officinale. — Das Comité für Veröffentlichung von wissenschaftlichen Arbeiten stellt den Antrag, dass Autoren, welche solche andern Journalen gleichzeitig übergaben, gehalten sein sollten, einzuführen, dass dieselben ursprünglich zur Veröffentlichung durch die Pharm. Gesellschaft bestimmt seien. — Zur wirksamen Paralysirung des Geheimmittelunwesens wird die Anschaffung des Hoffmann'schen „Gesundheits-Almanach's" empfohlen. — Eine Anzahl Fragen von pharmaceutischem Interesse werden vertheilt, und vorjährige Fragen beantwortet. — Von hohem Interesse ist eine Discussion über käufliche Diplome, welche hervorgerufen wird durch eine Mittheilung der Pharmaceutischen Lehrerconferenz an die Versammlung, der zu Folge das Tennessee College of Pharmacy Candidaten ohne die vorgeschriebene Hörerzeit graduirt habe. Mr. Eberle erwähnt hierbei, dass in Philadelphia (Universität in der Ninth-Street) alle möglichen Diplome für 10—20 Dollar zu haben seien, dass aber das College of Pharmacy nur solche Candidaten graduire, welche einen mehrjährigen Hörercursus und ein strenges Examen durchgemacht hätten. Die Versammlung ist einig darüber, Pharmaceuten, welche ihren Grad nicht in eben derselben Weise erhalten hätten, weder aufnehmen, noch zulassen zu dürfen. Es berührt wohlthätig zu bemerken, wie bei der allgemeinen Corruption, die viele Klassen in Amerika ergriffen hat, gerade der Apothekerstand seine sittliche Würde bewahrt und lauten Protest gegen Ungehörigkeiten erhebt, welche sich auch bei uns, wenn auch in anderer Form, in letzterer Zeit einzuschleichen versucht haben. — Einige Vorträge werden discutirt, Sitzungsberichte kleinerer Gesellschaften verlesen, neue Mitglieder aufgenommen etc. — Zum Präsidenten für 1876 wird Mr. Markoe-Boston erwählt.

Den Schluss des Buches bilden Statuten und Mitgliederverzeichniss, während der Titel mit dem Bildniss des um die amerikanische Pharmacie hoch verdienten, jüngst verstorbenen Edw. Parrish geschmückt ist.

Oberwiesenthal, März 1876. Dr. *F. Elsner.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute zu Strassburg.

Ueber die sogenannte Resina Guaiaci Peruviana aromatica vel odorata.

Von Adolf Kopp.

Dieses Harz, seit etwa 15 Jahren von dem Haus Gehe und Co. in Dresden für Parfümerie-Zwecke verkauft, wurde mir im Pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg von Professor Flückiger zur Untersuchung übergeben. Derselbe hatte dieses Harz erwähnt in seinem Lehrbuche der Pharmacognosie des Pflanzenreiches 1867 S. 70. Die Abstammung des Harzes ist nicht ermittelt; alle bezüglichen Bemühungen des Herrn Prof. Flückiger sind erfolglos geblieben. Das Haus Gehe hatte das Harz in Paris erworben, ist aber über dessen Ursprung nicht unterrichtet. Es bildet gleichförmige, gelblichbraune, spröde, elektrische Massen, die bei 90° schmelzen. In dünnen Splittern ist es durchsichtig, glänzend und hat eine weingelbe Farbe, das frische Pulver ist gelb. Der starke Geruch des Harzes erinnert an Raute, Anis, Citronen, rührt aber nicht allein von ätherischem Oele her. Es hat einen scharfen kratzenden, nicht angenehmen Geschmack. Weder durch längeres Verweilen an der Luft, noch durch Eisenchlorid, Salpetersäure, Jodwasser oder Chlorwasser nimmt

dieses aromatische Harz grüne oder blaue Färbungen an, mit Guaiakharz hat es höchtens in Betreff der Farbe einige Aehnlichkeit. Es löst sich leicht, besonders in der Wärme, grösstentheils in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; wenn man diese Lösungen verdunsten lässt, so bleibt ein amorpher Rückstand. Die alkoholische Lösung ist gelbröthlich, sehr schwach sauer, ihr Geruch erinnert an Pfeffermünze; sie trübt sich durch viel Wasser, scheidet aber wenig Harz ab, wenn man nicht Chlornatrium zusetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure nimmt das Harz rothe Farbe an, von concentrirter und warmer Salpetersäure wird es heftig angegriffen.

I. Destillation mit Wasser.

4 Kilog. des gepulverten Harzes mit Wasser über freiem Feuer destillirt, gaben 160 g. = 4 pC. gelbes ätherisches neutrales Oel, dessen Geruch an Pfeffermünz und Citronen erinnert. Bei der Rectification gingen

zwischen 192° und 196° über 50 g., (A)
zwischen 196° und 260° fernere 79 g., (B)
über 260° folgte grün gefärbtes Oel 18 g. (C)

Bei nochmaliger Rectification von A. B und C. konnte kein bestimmter Siedepunkt ermittelt werden; ich bemerkte während des Siedens folgende Thermometerstände:

168°—170°, 173°—176°, 176°—180°, 182°—190°, 190°—200°, 205°—215°, 210°—230°, 235°—255°, 255°—265°, 265°—280°.

Das Oel ist also ein sehr gemengter Körper. Verschiedene Fractionen wurden über Natrium destillirt, um den sauerstoffhaltigen Antheil zu entfernen; sie nahmen dabei mehr und mehr Citronengeruch an.

Das sp. Gew. des rohen Oeles beträgt 0,87; es dreht das polarisirte Licht bei 100 MM. Säulenlänge um 72°,8 nach rechts. Durch weingeistige Eisenchloridlösung wird das Oel nicht verändert; Brom wirkt heftig darauf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es nicht angegriffen. Concen-

trirte Schwefelsäure löst das Oel mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das ätherische Oel wieder aus. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme sehr heftig ein; doch erfolgt die Auflösung langsam und beim Erkalten scheidet sich Harz ab. Kocht man weiter mit Salpetersäure so löst es sich auf, und man bekommt beim Verdünnen mit Wasser dasselbe Product, das man beim Einwirken von Salpetersäure auf das ursprüngliche rohe Harz erhält. Trockener Chlorwasserstoff wird von dem Oele absorbirt, die Flüssigkeit färbt und erhitzt sich stark, aber obgleich die Einwirkung lang gedauert hatte und ich das Product in einer Retorte mit rauchender Salpetersäure behandelte, konnte mit dem rohen Oele keine feste Verbindung erhalten werden, wohl aber lieferte das bei 173—176° siedende Oel, nachdem ich es zweimal über Natrium destillirt, eine feste Chlorwasserstoffverbindung.

Verbrennungen verschiedener Fractionen des Oeles gaben folgende Zahlen:

1) Bei 173—176° siedender Antheil:

0,2489 Substanz lieferten 0,2609 H^2O und 0,7693 CO^2.

$$\begin{aligned} C &= 84{,}29 \\ H &= 11{,}64 \\ O &= 4{,}07 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

2) Bei 176—180°. 0,3764 Oel gaben 0,3848 H^2O und 1,1862 CO^2.

$$\begin{aligned} C &= 85{,}99 \\ H &= 11{,}34 \\ O &= 2{,}67 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

3) Bei 210°—230°.

Von 0,3050 Substanz erhielt ich 0,2946 H^2O und 0,9170 CO^2.

$$\begin{aligned} C &= 84{,}87 \\ H &= 10{,}73 \\ O &= 4{,}40 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

4) Bei 265°—280°

0,2497 Oel gaben 0,7642 CO^2 und 0,2467 H^2O.

$$\begin{aligned} C &= 83{,}46 \\ H &= 10{,}98 \\ O &= 5{,}56 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

Für das specifische Gewicht der verschiedenen Fractionen bei einer Temperatur zwischen 16—18° C., so wie für das Rotationsvermögen im Wild'schen Polaristrobometer wurden folgende Zahlen erhalten:

Siedepunkt	168°—173°	173°—176°	176°—180°	182°—190°
Specifisches Gewicht	0,813	0,851	0,861	0,864
Rotationsvermögen für 100 MM. Säulenlänge	+ 85°,4	+ 84°,4	+ 78°,4	+ 69°,8.

Siedepunkt	190°—200°,	205°—215°,	210°—230°,	235°—255°,	255°—265°,	265°—2
Spec. Gewicht	0,869	0,881	0,907	0,918	0,921	0,936
Rotationsvermögen	+ 61°,0	+ 41°,8	+ 16°,8	— 5°,0	— 15°,4	— 17°

Ueber Natrium destillirtes Oel war farblos, stark lichtbrechend, von mehr citronenartigem Geruch und gab mit trocknem Salzsäuregas sehr leicht eine feste, krystallinische Verbindung in langen rechtwinkeligen Prismen, die bei 77° schmelzen. Bei den mit Natrium behandelten Fractionen war der Siedepunkt und das specifische Gewicht herabgedrückt und die Rotation geändert. Der Siedepunkt einer über 210° kochenden Fraction wurde z. B. nach zweimaliger Destillation über Natrium auf 173°—176° herabgedrückt, das spec. Gew. von 0,881 auf 0,844.

In Betreff der Zusammensetzung des bei 173°—175° siedenden über Natrium rectificirten Antheiles ergaben sich nachstehende Zahlen:

1) 0,3436 Substanz lieferten 0,3624 H^2O und 1,0941 CO^2.
2) 0,2508 Substanz „ 0,2635 H^2O und 0,8021 CO^2.

	I.	II.
C =	86,88	87,22
H =	11,72	11,71
O =	1,40	1,17
	100,00	100,00.

Nach mehrmaliger Behandlung mit Natrium siedete dieses Oel bei 167°—168° und gab noch näher mit der Formel $C^{10}H^{16}$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden.
$C^{10} = 88,2$	$C = 87,89$
$H^{16} = 11,8$	$H = 11,78$
$100,0$	$O = 0,33$
	$100,00.$

Es scheint, dass der sauerstoffhaltige Antheil sehr hartnäckig dem Kohlenwasserstoff anhaftet.

Das bei 240⁰ bis 250⁰ über Natrium rectificirte Oel fand ich folgendermassen zusammengesetzt:

$$C = 84,74$$
$$H = 11,72$$
$$O = 3,54$$
$$100,00.$$

Die einzelnen Portionen der mit Natrium behandelten Kohlenwasserstoffe hatten folgenden Einfluss auf das polarisirte Licht:

bei $173^0 - 275^0$	$210^0 - 240^0$	$240^0 - 250^0$
$+ 92,8$	$+ 6^0,1$	$- 14,4.$

Das Oel enthält also einen links und einen rechts drehenden Antheil, und zwar den rechtsdrehenden in den ersten, den linksdrehenden in den höheren Fractionen.

II. Behandlung des Harzes mit schmelzendem Kali.

400 g. des gepulverten Harzes wurden langsam in 600 g. schmelzendes Kali eingetragen. Bei jedem neuem Zusatz schäumt die Masse auf und stösst stark riechende Dämpfe aus; man bekommt keine homogene Schmelze. Nachdem die Einwirkung des Kalis aufgehört, wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation abgedampft, um das schwefelsaure Natrium soviel als möglich zu entfernen. Die Mutterlaugen wurden noch einmal filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb etwas schwefelsaures Natrium und ein braun gefärbtes Oel. Letzteres löste ich in absolutem Alkohol, und fügte essigsaures Blei

zu. Den ziemlich reichlichen Niederschlag zersetzte ich unter verdünntem Weingeist mit Schwefelwasserstoff. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und dann über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es blieb ein Oel zurück, das bald zu Krystallnadeln erstarrte. Noch einmal aufgelöst und mit Thierkohle behandelt, gab es eine wenig gefärbte Lösung, die sich aber beim Verdunsten wieder bräunte. Da die erhaltene Menge sehr gering war, konnte keine Verbrennung davon gemacht, sondern nur ihr Verhalten zu allgemeinen Reagentien beobachtet werden.

Mit Eisenchlorid erhält man eine grünviolette Färbung, durch Alkalien in tiefroth übergehend, mit Schwefelsäure nichts. Salpetersäure färbt die Lösung gelb; ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Die über Schwefelsäure angeschossenen Krystalle lösen sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem und in Alkohol, zeigen saure Reaction und bitteren herben Geschmack, was auf Protocatechusäure hindeuten dürfte.

III. Einwirkung von Salpetersäure auf das Harz

Die Lösung des Harzes in kochender concentrirter Salpetersäure wurde durch Asbest filtrirt und mit Wasser verdünnt; es bildet sich ein reichlicher gelber Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen leicht in warmem Weingeist löst und beim Erkalten theilweise in amorphen Flocken wieder ausscheidet. Die überstehende Flüssigkeit weiter verdampft, liefert einen zweiten Antheil des nitrirten Körpers. Um die letzten Mengen davon, die sich in den Mutterlaugen befinden, zu erhalten, ist es besser, nicht weiter einzudampfen, sondern dieselben mit kohlensaurem Natrium zu kochen und die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu fällen. Dieses weisse Nitroproduct löst sich sehr leicht in Alkalien; um ein neutrales Salz zu erhalten, wurde es mit Weingeist und entwässertem kohlensaurem Kalium geschüttelt; doch erhielt ich weder das Kaliumsalz, noch das Ammoniumsalz krystallisirt.

Für die Analyse wurde das nitrirte Harz wiederholt in Alkalien gelöst und mit Säure gefällt, abfiltrirt, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,3793 Substanz gaben beim Verbrennen 21,5 C.C. Stickstoff bei Temperatur 21°, Druck 751 MM., also 5,62 % N.

0,3771 der Nitro-Substanz gaben 0,2346 Wasser und 0,7616 Kohlensäure, also 6,91 H und 55,08 C in 100.

Hieraus folgt:

		Rechnung.	Analyse.
23 C	276	55,42	55,08
34 H	34	6,80	6,91
2 N	28	5,60	5,62
10 O	160	32,18	32,39
	498	100,00	100,00.

Wird das Harz sehr anhaltend in einer Retorte mit Salpetersäure gekocht, und das Destillat wieder zurückgegeben, so fällt beim Verdünnen mit Wasser fast nichts heraus und das Filtrat gibt beim Eindampfen Oxalsäure.

IV. Trockene Destillation.

Wird das Harz nach der Destillation mit Wasser getrocknet und in einer Retorte der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, so verdichtet sich zuerst in der Vorlage Wasser, dann folgen nicht condensirbare Dämpfe, endlich ein braunes Oel. Die Destillation geht regelmässig von statten bis die dickgewordene Harzmasse sich aufbläht und weisse Dämpfe ausstösst, und endlich in der Retorte Kohle zurücklässt. Das Destillat ist leichter als Wasser, riecht stark brenzlich und zeigt saure Reaction.

Zunächst wurde nun die Flüssigkeit in der Wärme mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann filtrirt und mit Wasser gewaschen. Das aufschwimmende Oel wurde abgehoben, mit Chlorcalcium zusammengestellt, öfters geschüttelt und dann rectificirt.

Es zeigte sich kein bestimmter Siedepunkt, so dass folgende Antheile besonders aufgefangen werden konnten:

1) bis 193° übergegangenes Oel;
2) zwischen 193° und 196°;
3) 198° bis 210°;
4) 255 bis 270°;
5) 275 bis 290°.

Die ersten Antheile waren bräunlich gelb gefärbt, leichter als Wasser, zeigten einen ziemlich starken Dichroismus, gaben mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, und mischten sich leicht mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. An kochendes Wasser scheinen sie etwas abzugeben, denn die wässerige Flüssigkeit gibt einen geringen Niederschlag mit essigsaurem Blei. Mit Ammoniak oder Natronlauge färben sich diese Oele tief roth; das Ammoniak färbt sich ebenfalls roth und geht durch Sättigung mit Säuren in Blau über. Die höher siedenden Fractionen zeigten dieselben Eigenschaften, nur waren sie dunkler gefärbt und besassen stärkeren grünen Dichroismus. Mit Chlor behandelt, bräunten sich die Oele, wurden harzig und endlich ganz fest, mit trocknem Salzsäuregas färbten sie sich nicht violett, sondern roth. Eine feste, krystallinische Substanz konnte hierbei nicht erhalten werden. Auf das polarisirte Licht haben diese Oele keinen Einfluss. Mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol liess sich kein Hydrat erhalten. Die Fraction 4 ist von besonderem Interesse wegen ihrer Farbe; sie ist nämlich ganz so rein und tief azurblau, wie die ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd; in Alkohol löst sie sich mit derselben blauen Farbe und lässt sich über Aetzkalk destilliren, ohne sie einzubüssen.

Dieses blaue Oel erstarrt nicht in Eis; durch wenig Eisenchlorid wird es grün gefärbt. Bei der Verbrennung gaben 0,2086 desselben

0,2006 H^2O und 0,6568 CO^2, also:

$$
\begin{aligned}
C &= 86,33 \\
H &= 12,21 \\
O &= 1,46 \\
\hline
& 100,00.
\end{aligned}
$$

Bringt man das Oel mit Natrium zusammen, so findet eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, besonders wenn man die Reaction durch Erwärmen einleitet; dabei geht die Farbe in gelb über. Bei der Rectification über Natrium erhält man ein farbloses stark lichtbrechendes Destillat, das bei 250° bis 270° übergeht. Es wird durch alkoholische Eisenchlorid-Lösung eben so wenig wie durch Ammoniak gefärbt. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2542 des Oeles gaben 0,2545 H^2O und 0,8231 CO^2.
II. 0,3613 Substanz gab 0,3606 H^2O und 1,1748 CO^2.

	I.	II.
C =	88,31	88,68
H =	11,12	11,09
O =	0,57	0,33
	100,00	100,00.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C^{20}H^{30}$:

20 C	240	88,88
30 H	30	30,12
	270	100,00.

Das blaue Oel zweimal rectificirt und zwischen 285° und 290° gesammelt führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,2742 Substanz gaben 0,2626 H^2O und 0,8840 CO^2.
II. 0,4201 Substanz gaben 0,3999 H^2O und 1,2971 CO^2.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C^{20}H^{30}O$.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
20 C	240	= 83,91	84,27	84,21
30 H	30	= 10,49	10,64	10,58
O	16	= 5,60	5,09	5,21
	286	100,00	100,00	100,00.

Die oben genannte Fraction 5 ist braun, wurde jedoch nach zehn Tagen bedeutend heller, mehr violett blau. Noch einmal rectificirt gab dieses Oel anfangs ein weniger gefärbtes Product, aber sobald die Temperatur 260° erreichte, ging wieder blaues Oel über und destillirte nunmehr mit derselben

Farbe bis zu Ende. In Aetzalkalien ist dieses Oel unlöslich und behält seine Farbe; mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, scheint es nicht tiefer verändert zu werden, dann sättigt man das Kali mit einer Säure, so schwimmt das Oel, allerdings nun braun geworden auf der Flüssigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braungelb gefärbt, aber durch Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Das Oel der Matricaria Chamomilla, seiner tief dunkelblauen Farbe wegen so sehr auffallend, besteht nach Bornträger *) aus:

$$C = 79{,}85$$
$$H = 10{,}60$$
$$O = 9{,}55.$$

Ferner hat Mössmer **) bei der trocknen Destillation des Galbanums neben Umbelliferon ein tief blaues Oel gewonnen. Der Siedepunkt liegt bei 289° und die Analyse ergab:

C =	83,79	83,63
H =	10,49	10,35
O =	5,72	6,02
	100,00	100,00.

Dieses Galbanumöl stimmt also wohl mit meinem blauen Oele überein.

Vermittelst Natrium führte Mössmer sein blaues Oel in ein farbloses Oel von der Formel $C^{20} H^{30}$ über:

Berechnet.		Gefunden.	
C^{20} =	88,88	88,65	88,83
H^{30} =	11,12	11,13	11,14
	100,00.		

Durch Behandeln des blauen Galbanum-Oeles mit Phosphorpentoxyd erhielt Mössmer ein gelbliches Oel von folgender Zusammensetzung:

*) Annalen d. Chemie und Pharmacie 49, 243.

**) Dasselbe 119. s. 262.

$$C = 86{,}88$$
$$H = 10{,}75$$
$$O = 2{,}37$$
$$\overline{100{,}00.}$$

Die Formel $\left.\begin{matrix} C^{20}H^{29} \\ C^{20}H^{29} \end{matrix}\right\} O$ verlangt

$$C = 86{,}66$$
$$H = 10{,}47$$
$$O = 2{,}87$$
$$\overline{100{,}00.}$$

Somit stände dieses Oel gegenüber dem blauen im Verhältniss eines Aethers zum Alkohol:

$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{29} \\ H \end{matrix}\right\} O$ = Blaues Oel.

$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{29} \\ C^{20}H^{29} \end{matrix}\right\} O$ = Product der Phosphorsäure-Behandlung.

$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{29} \\ H \end{matrix}\right\}$ = Product der Behandlung mit Natrium.

Wenn man die Eigenschaften des Galbanum-Oeles mit den des Chamillenöles vergleicht, so sieht man, dass sie ziemlich nahe stehen und was die Zusammensetzung anbetrifft, so würde die Analyse von Bornträger mit der Formel $C^{20}H^{32}O^2$ ($C^{10}H^{16}O$) stimmen.

$C^{20}H^{32}O^2$ verlangt

	Berechnet.	Gefunden. (Bornträger.)
C	78,9	79,85
H	10,5	10,60
O	10,6	9,55
	100,0	100,0.

Durch Austritt von H^2O würde dieses Oel die von mir für mein blaues Oel vorgeschlagene Formel $C^{20}H^{30}O$ annehmen. Ich bin der Ansicht, dass der Wasseraustritt unter Vereinigung zweier Reste $C^{20}H^{29}$ mit O vor sich gehe. Kachler hingegen, welcher diesen Oelen eine interessante Arbeit*) gewidmet hat, hält dafür, die blauen Oele der Chamille und des Galbanums entsprächen übereinstimmend der

*) Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 1871. 37.

Formel $C^{10}H^{16}O$. Die Frage dreht sich also, wie man sieht, um dieses Mol. H^2O; wie und wo dasselbe austritt, ist vorerst kaum zu entscheiden, merkwürdig ist jedenfalls das nicht seltene Auftreten dieses blauen Oeles, das sich doch wohl schliesslich als identisch erweisen wird. Auffallend ist auch, dass unter Umständen die blaue Farbe verschwindet und sich wieder entwickelt, wenn das beim Stehen verblasste Oel wieder destillirt wird. Diese Erscheinung habe ich an dem Oele meines aromatischen Harzes bisweilen beobachtet. Man wird dadurch an einige da und dort in der Literatur erwähnte bezügliche Thatsachen erinnert. So hat Gerhardt das Oel der Anthemis nobilis rectificirt und dabei einen während einiger Tage schön blauen Antheil erhalten. Arnicablüthenöl ist mitunter blau; dasjenige der Calmuswurzel liefert nach Kurbatow *) auch eine bläuliche Fraction und ähnliche Färbung zeigt bei 250° auch das Pichurimöl.**)

Die Kenntniss eines weitern sehr auffallenden hierher gehörigen Beispieles verdanke ich Prof. Flückiger. Im Laboratorium des Strassburger pharmaceutischen Instituts wurde bei der Destillation einer grösseren Menge Baldrianöles bemerkt, dass der über 300° übergehende Antheil sehr stark blau gefärbt ist. Die Analyse dieses Oeles ergab mir nach der Rectification

aus 0,3282 Substanz 0,2896 H^2O und 0,9776 CO^2.

$$\begin{aligned} C &= 81{,}20 \\ H &= \ \ 9{,}80 \\ O &= \ \ 9{,}00 \\ \hline & \ 100{,}00. \end{aligned}$$

Diese Zahlen könnten höchstens zu dem Ausdrucke $C^{23}H^{34}O^2$ führen, welcher verlangt

$$\begin{aligned} C &\ \ 80{,}71 \\ H &\ \ \ \ 9{,}94 \\ O &\ \ \ \ 9{,}35 \\ \hline & \ 100{,}00, \end{aligned}$$

aber mit den oben erörterten Formeln unvereinbar ist.

*) Ber. d.D. Chem. Gesellsch. 1873. 1210.

**) Flückiger.

Nach diesen Erfahrungen ist es nicht zuverlässig möglich, diese blauen Oele zu identificiren; dass man durch Behandlung derselben mit Natrium zu einem Kohlenwasserstoffe gelangen kann, steht fest, aber in welcher Form der sauerstoffhaltige Antheil in jenen natürlichen und künstlichen Oelen enthalten ist, bleibt noch zu ermitteln.

Kachler hebt hervor, dass die durch Natrium oder Phosphorsäureanhydrid entfärbten Oele der Matricaria und des Galbanums, d. h. die daraus hervorgehenden Kohlenwasserstoffe in ätherischer Lösung durch Brom vorübergehend blau gefärbt werden. Der entsprechende farblose Kohlen wasserstoff, den ich aus dem blauen Oele meines aromatischen Harzes erhielt, nahm mit Brom oder mit concentrirter Schwefelsäure in ätherischer Lösung oder mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, nicht blaue, sondern rothe, in sehr dünner Schicht violette Färbung an.

Bei der Untersuchung meines räthselhaften Harzes ist es mir aufgefallen, wie sehr innig die Farbe des brenzlichen Oeles mit der Temperatur zusammenhängt. Destillirte ich langsam ohne die Temperatur von 260° zu übersteigen, so dass volles Sieden nicht eintrat, aber doch reichliche Verdampfung stattfand, so hatte das langsam übergehende Oel kaum eine violette Farbe; wurde das so erhaltene Product wieder für sich rasch destillirt, so trat, sobald der Quecksilberfaden über 260° stieg, tief blaues Oel auf. Ein Theil des bei der trocknen Destillation zuerst übergehenden nicht gefärbten Oeles wurde in einer zugeschmolzenen Röhre auf 300° erhitzt, aber die Hoffnung, in dieser Weise vielleicht die moleculare Umlagerung und Farbenänderung erzielen zu können, hat sich nicht verwirklicht.

Strassburg, October 1875.

Beitrag zum Geheimmittel-Schwindel.

Von Dr. G. Krause.

I. Haarmittel von Bühligen.

Herr Edmund Bühligen, Conservateur für Haarleidende, begann vor ungefähr 8 Jahren sein Liebeswerk, sich der Menschheit nützlich zu erzeigen. Damals wohnte er in Leipzig; jetzt hat er es durch seine autopfernde Nächstenliebe schon dahin gebracht, dass er als Adresse: „Villa Bühligen, Gohlis bei Leipzig“ angeben kann.

Für den ersten Brief, welchen man von Bühligen erhält und der von ihm oder „Dr. Fiebigen, pract. Arzt“ unterzeichnet ist, hat man 3 M. Consultationsgebühren zu bezahlen. Durch dieses Schreiben wird die Art des Leidens festgestellt und gleichzeitig gewisse Medicamente empfohlen. Ferner fügt Bühligen die Bemerkung hinzu, dass es entschieden besser für den Patienten ist, wenn er gleich zwei Sendungen der Mittel auf einmal nimmt; auf diese Weise wird die eine älter, „kräftigt sich allmählig und passt sich somit dem erstarkenden Haare an!“

Diese Medicamente sind:

1) „Braune Salbe.“

Eine Porcellankruke mit 30,0 g. einer braunen, wohlriechenden Pomade, aus:

Adipis	25,0
Cacao	5,0
Ol. aeth.	1,0

bereitet,

2) „Tinctur klein.“

Ein grünes Glas enthält 10,0 g. einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche nichts weiter als Arnicatinctur ist,

3) „Tinctur gross.“

In einem grünen Glase befinden sich 90,0 g. einer schmutzig gelben Flüssigkeit, dargestellt aus:

Tinct. Arnic.	10,0
Glycerin	5,0

Spiritus 10,0
Aq. dest. 65,0,

4) Seife.

Wie die papierne Umhüllung der braunen, angenehm riechenden Seife sagt, ist sie eine „Tanninbalsamseife“, von Edmund Bühligen fabricirt.

Den Medicamenten liegen zwei lithographirte Schreiben bei; das eine enthält die Gebrauchsanweisung, das andere wünscht weiteren Bescheid von dem Patienten, wenn die Mittel verbraucht sind.

Der Preis aller 4 Sachen beträgt 8 M. 25 Pf.

Hin und wieder fühlt sich Herr Bühligen veranlasst, öffentlich bekannt zu machen, dass er nur deswegen die Medicamente selbst verabreicht und nicht die Recepte dazu giebt, weil jene gewisse Substanzen enthalten, welche in der Apotheke nicht vorhanden sind.

Durch die Firma Bühligen wird ein Werkchen „der Haarschwund“ verbreitet, welches in populärer Weise die Haarkrankheiten abhandelt. Natürlich hat man nicht vergessen, der Hauptschrift einige Hundert Zeugnisse von geheilten Patienten anzureihen. Preis des Buches: 1 M.

II. „Haarherstellungs-Präparate“ von Siggelkow. *)

Herr Heinrich Siggelkow ist Specialist für Haarleidende, früher in Hamburg, jetzt in Charlottenburg bei Berlin wohnhaft. Er gehört zu der Zunft der wandernden Apostel. Er zieht von Stadt zu Stadt, kündigt sich durch lange, jedoch „den Nimbus benehmende“ Annoncen in den betreffenden Zeitungen an, erzählt dem Patienten von seinen grossen Reisen in Amerika, Italien etc., auf denen er durch zwanzigjährige Beobachtung gelernt habe, den Haarübeln wirksam entgegen zu treten. Schliesslich gelangt er in dem Redeflusse zu seinen Medicamenten, welche er für 30 M., wenn man aber zu handeln versteht, für 20 M. anbietet.

*) Vergleiche diese Zeitschrift 1876. Bd. 208. S. 418. *Rdt.*

Für dieses Geld erhält man von den „jungen Leuten“ des Herrn Siggelkow Folgendes zugeschickt:

1) „Pomade.“

„Sie hat die Bestimmung, den Haarboden zu kräftigen,“ ist eine weiche, hellbraune Salbe, deren Bestandtheile erwärmt, flüchtig gemischt und in ein weisses Glas mit weiter Oeffnung gegossen worden. Jene sind:

Adip. suill.	30,0
Ol. Cocos.	10,0
Tinct. Catech.	2,0
Bals. Peruv.	1,
Acet. conc. gtt.	10.

Die Tinctur ist in Folge mangelhafter Mischung selbstverständlich ausgeschieden.

2) „Balsam No. I.“

„Er hat stets dieselbe Bestimmung.“ Ein dunkelblaues Glas enthält 210,0 g. einer schmutzig rothen Flüssigkeit; sie ist:

Vin. rubr. non opt.	200,0
Acet. aromatic.	10,0.

Weswegen zu dieser Mixtur ein gefärbtes Glas verwendet, ist unklar:

3) „Balsam No. II.“

„Er wird verordnet, wenn die träge Kopfhaut eines leichten, der Gesundheit keineswegs schädlichen Reizes bedarf.“ In einen weissen Glase befinden sich 100,0 g eines Gemisches, zusammengesetzt aus:

Acid. carbol. crud.	2,0
Aq. dest.	100,0.

Da sich die Carbolsäure natürlich nicht gelöst hat und nur mit gewisser Kraftanstrengung durch Schütteln einigermassen suspendiren lässt, so wird der Patient in den meisten Fällen das über der Säure befindliche Wasser als Externum brauchen und jene, vielleicht nicht zum Schaden der Kopfhaut, unbenutzt lassen.

Wie oben erwähnt, beträgt der Preis der drei Mittel: 30, resp. 20 M.

Mit den Medicamenten folgt ein Brief, welcher in etwas unorthographischer Weise die Gebrauchsanweisung angiebt.

Herr Siggelkow sucht sich ausserdem durch seine „Wissenschaftliche Abhandlung über das menschliche Haar mit Bezug auf die Haarherstellungs-Präparate," einem Büchelchen in gross Sedez mit 32 Seiten, Preis 40 Pf., bekannt zu machen. Das Werkchen warnt vor Universalmitteln, spricht über Zweck, Entstehung, Ergrauen und Ausfallen der Haare und empfiehlt schliesslich durch 31 Zeugnisse die Haarherstellungs-Präparate von Heinrich Siggelkow.

Vereinfachte Darstellung des Nicotins, ev. auch Coniins und Sparteins.

Von W. Kirchmann, Apotheker in Garding.

Ein mit zwei Gasleitungsröhren versehenes Blechgefäss wurde mit Tabak gefüllt, der zuvor mit einer Lauge von kohlensaurem Natron angefeuchtet war; das eine Glasrohr geht auf den Boden des Gefässes, das andere nur so weit, um den schliessenden Kork zu durchbohren. Mit Ausnahme der beiden Oeffnungen, welche durch die Gasleitungsröhren hervorgebracht sind, war das Gefäss, worin der Tabak war, gasdicht. Der Apparat wurde nun in ein siedendes Dampfbad gesetzt und das Rohr, welches bis auf den Boden des Gefässes ging, mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden. Das zweite Ableitungsrohr wurde in ein Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure geleitet. Jetzt wurde ein rascher Strom Kohlensäure durch den Apparat geführt, und ergab dies Experiment eine reiche Ausbeute gänzlich farblosen Nicotins, an Schwefelsäure gebunden.

Um dies rein zu erhalten, versetzte ich die Lösung mit Aetzbaryt, verdampfte sie zur Trockne und zog das Nicotin mit Aether aus. —

Eine Portion von saurer schwefelsaurer Nicotinlösung, die bereits recht concentrirt war, versetzte ich mit Thonerdehydrat, so viel sich lösen wollte. Alsbald erhielt ich schöne octaëdrische Krystalle, die ich für nichts Anderes halten kann, als für Nicotinalaun. Ich weiss zwar nicht, ob schon ein Fall bekannt ist, wo eine tertiäre Diaminbase die Stelle des Ammoniaks im Alaun ausfüllt.

Jedenfalls wäre dies eine Art, um Nicotin in recht bequemen Krystallen zu erhalten und gäbe eine Garantie, um dasselbe rein darstellen zu können.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute zu Dorpat.

Beiträge zur Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde.

Von Mag. Edwin Johansen, Assistent am pharmaceut. Institut zu Dorpat.

So bequem auch Wagner's*) Annahme eines „physiologischen und pathologischen Gerbstoffs“ erscheint, so ist diese doch wiederholt als nicht stichhaltig durch die Arbeiten von Stenhouse**), Löwe***), Rembold†), Hlasiwetz††), Günther†††) u. A. erkannt worden. Es ist auch dargethan, dass der Gerbstoff der Sumachblätter, Dividivi, Myrobalanen etc. die grösste Aehnlichkeit mit der Gallusgerbsäure besitzt. Immerhin ist aber die Frage nach den chemischen Verhältnissen noch für viele, namentlich auch zur technischen Ver-

---

*) Ztschrft. für anal. Chem. v. Fresenius. Jahrg. 5. p. 1. 1866. und Polytechn. Journ. v. Dingler. Bd. 1. pag. 3. 1867.

**) Annal. d. Ch. und Pharm. 1843. Bd. 45. pag. 9. 15. 16. 17.

***) Ztschrft f. anal. Ch. Jahrg. 12. 1873. p. 128.

†) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 143. p. 286. 1867.

††) Ebendas. Bd. 142. p. 234. 1867.

†††) Beiträge zur Kenntniss der im Sumach, in den Myrobalanen u. der Dividivi vorkommenden Gerbsäuren. Inaugural-Dissert. Dorpat 1871.

wendung gelangenden Gerbstoffe nicht völlig erledigt. In Hinsicht hierauf schien eine Entscheidung in erster Linie für den Eichen- und Weidenrindengerbstoff wegen ihrer hohen Bedeutung für die Technik von grossem Interesse. War ja diese Frage für den Eichengerbstoff auch schon durch Stenhouse*) und Braconnot**) angeregt und durch Grabowski***) wiederum in Erinnerung gebracht worden. Durch die Arbeiten dieses Letzteren waren wir unter anderen darauf aufmerksam gemacht, dass sich aus der Eichenrinde Gallussäure abscheiden lasse.

Dass aber diese oder eine ihr ähnliche Substanz in den fraglichen Rinden, analog dem Vorkommen in den pathologischen Gebilden auf den Blättern und Zweigen, fertig gebildet, vorhanden sei, dürfte wohl entschieden verneint werden. Weder weist sie uns das Mikroscop in den Rinden auf, noch entzieht man sie diesen durch Aether oder Essigäther. Selbst frische Decocte mit Aether behandelt liefern uns keine Spur dieser Substanz, wohl aber erhält man sie, wenn die Abkochung einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen.

Hieraus lässt sich strict folgern, dass die gallussäureartige Substanz nur durch Umwandlung eines Gerbstoffes entsteht. Es ergeben sich dann aber die weiteren Fragen: 1) geht dieses Product aus dem eigentlichen Eichengerbstoffe aus ihm beigemengter Gallusgerbsäure hervor? und 2) ist in letzterem Falle die von Grabowski ausgesprochene Ansicht, dass Rinden von verschiedenem Alter gar nichts davon enthalten können, richtig, oder lässt sich aus jeder Eichenrinde, aus der sich Gerbstoff gewinnen lässt, gallussäureartige Substanz erhalten: — Kurz: enthält jede Eichenrinde neben Eichengerbstoff Gallusgerbstoff?

Ich habe hierauf eine Antwort zu erhalten gesucht und gefunden, dass sich aus jeder von mir dargestellten Eichenrindengerbsäure Gallussäure abspalten lasse.

Nach einigen Versuchen blieb es mir gar nicht unwahrscheinlich, dass die gerbende Substanz der Eichenrinde mit

---

*) A. o. O.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 5. 1833. p. 282 u. 283.

***) Ebendas. Bd. 145. p. 3. Anmerkung. (1868).

derjenigen der Weiden- und Ulmenrinde gleiche Eigenschaften besitze. Interessant schien es daher zu untersuchen, ob auch aus diesen eine gallussäureartige Verbindung sich werde abscheiden lassen. Wenn diese nun, bei sonstigen wesentlich gleichen Eigenschaften, der einen oder anderen fehlte, so war daraus mit einiger Sicherheit zu schliessen, dass sie ihre Entstehung einer dem Eichenrindengerbstoffe beigemengten Substanz verdanke. Konnte man sie aus den Producten aller dreier Rinden abtrennen, so war damit schon ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass sie als normales Spaltungsproduct aus den Gerbsäuren der drei Rinden hervorgehe.

Auch diese Fragen, die sich folgendermaassen kurz zusammenfassen lassen:

Isolirung der in den drei Rinden vorhandenen Gerbstoffe,

Prüfung ihrer Zusammensetzung und wesentlichen Eigenschaften,

Untersuchung ihrer wichtigeren Zusammensetzungsproducte, suchte ich zu beantworten.

Im Verlaufe meiner Versuche begegnete ich in den hier zum Gerben dienenden Weidenrinden einem im Pflanzenreiche bisher nicht beobachteten Glycoside. Ich dehnte auch auf dieses meine Untersuchungen aus und theile die gewonnenen Resultate in einer zweiten Arbeit mit. Hierzu fühle ich mich um so mehr veranlasst, als mir der Beweis obliegt, dass das aus diesem Glycosid hervorgehende krystallinische Spaltungsproduct nicht mit demjenigen der Gerbsäure identisch ist.

Darstellung und Eigenschaften der Gerbstoffe.

1) Zur Gewinnung des Materials bediente ich mich der am häufigsten angewandten Methode der fractionirten Fällung der Decocte mit Bleiacetat und Zersetzen der Niederschläge durch Schwefelwasserstoff.

Verwandt wurden je 4—5 Kilo käuflicher Eichenrinde, ferner Weidenrinde, wie sie hier zum Gerben dient und eine im Frühjahre selbst gesammelte Rinde von Ulmus campestris L.

Die Rinden wurden zerschnitten zwei mal je eine Stunde mit destill. Wasser über freiem Feuer ausgekocht, colirt, filtrirt und so lange mit Bleiacetatlösung gefällt, bis der zuletzt entstehende Niederschlag hell gefärbt erschien. Nach der Filtration wurde weiter vollständig gefällt.

Durch Auswaschen des zweiten Niederschlages, Zerlegen desselben unter Wasser durch Hydrothion und Concentriren des Filtrats durch Abdestilliren bis zur Syrupsconsistenz wurden die erforderlichen Materialien erhalten.

Die Methode musste bei der Ulmenrinde, wegen ihres hohen Gehaltes an Pectin und Schleim, dahin modificirt werden, dass diese zunächst durch Alkohol gefällt und letzterer nach der Filtration abdestillirt wurde. Hierauf geschah die Darstellung wie oben angeführt.

Um etwa vorhandene Gallussäure oder anwesendes Quercitin zu entfernen, schüttelte ich die concentrirten Gerbstofflösungen mehrmals mit neuen Mengen Aethers aus, trennte die Schichten, vertrieb den letzten Aether aus den wässrigen Lösungen durch gelindes Erwärmen und brachte die Gerbstoffe im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure zur Trockne.

Die Producte lösten sich in Wasser und Alkohol sehr trübe auf und hatten einen Aschengehalt von 1,92—2,24 %. Sie wurden wie folgt weiter gereinigt.

In hinreichendem absoluten Alkohol aufgenommen, nach 1—2 Tagen vom reichlichen Bodensatze abfiltrirt und mit dem halben Volumen Aethers versetzt, schieden sich in 4 Tagen noch reichlichere Bodensätze, viel anorganische Substanzen enthaltend, aus.

Nachdem der Aether-Alkohol durch Destillation entfernt worden war, lösten sich die fast trocknen Rückstände in Wasser noch sehr trübe auf. Diese Lösungen wurden weiter verdünnt, bis abfiltrirte Proben auf Wasserzusatz klar blieben.

Während eines zweitägigen Stehens schied sich noch Eichenphlobaphen aus. Es wurde filtrirt, bis zur Syrupsconsistenz des Rückstandes abdestillirt und im Vacuum neben Schwefelsäure eingetrocknet.

Sämmtliche Destillationen geschahen im luftverdünnten Raume, aus Retorten, in deren Tubulus. des bequemen Nachgiessens halber, Saugheber mit Quetschhahnverschluss befestigt waren und deren Vorlagen mit dem Bunsen'schen Saugapparat in Verbindung standen. Der Luftdruck liess sich bis auf etwa $^1/_6$ des normalen herabsetzen und der Siedepunkt der Flüssigkeiten schwankte zwischen 60 und 63° C. Trotz dieser Vorsicht machte sich die atmosphärische Luft geltend, auf deren Einfluss auf den Eichengerbstoff nicht allein, sondern auch auf andere Bestandtheile des Eichenrindenauszuges Neubauer*) hinweist. Aber nicht nur während des Eindampfens, auch bei den Filtrationen wurde diese Zersetzung fühlbar, die man trotz aller Vorsicht und ausschliesslichen Verwendung gekochten destillirten Wassers, wohl herabzusetzen, nie ganz auszuschliessen im Stande ist.

Hier muss ich darauf aufmerksam machen, dass Neubauer**) nur geringe Mengen Farbstoff in einem Eichenrindenauszuge annimmt, während doch der erste Antheil des Niederschlages von der fractionirten Bleifällung zum grössten Theile Farbstoff enthält und dieser keinen unbedeutenden Procentsatz der Gesammtmenge des Productes bildet.

2) Ein Darstellungsversuch des Eichengerbstoffes durch directe Extraction der Rinde mit Alkohol von 85 %, Abdestilliren dieses, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und weiteres Verfahren wie früher, erwies sich weniger empfehlenswerth. Der Alkohol zieht Harz, Farbstoff etc. in grösserer Menge aus, die nur störend mitwirken. Wenn auch Schleim, Pectin etc. nicht aufgenommen werden, die Filtration des alkoholischen Auszuges rascher von statten geht, so wird dieses ebenso bei der Reinigung des Gerbstoffes mit Alkohol erzielt. Auch reisst der erste Bleizuckerzusatz den grössten Theil des Pectins nieder, falls dieses nicht durch das Auskochen der Rinde in Parapectin übergeführt worden war.

---

*) Ztschrft. f. anal. Ch. Bd. X. p. 28. (1871.)

**) A. a. O. p. 1.

Berücksichtigt man vergleichend die Elementaranalysen der Gerbstoffe mit denen ihrer später zu beschreibenden Metallsalze und schliesst aus der Zusammensetzung dieser auf die in die Verbindung eingetretenen organischen Substanzen zurück, so findet man nicht unwesentliche Unterschiede in ihrer elementaren Complexion.

Hieraus folgt, dass die Gerbstoffe beim Ein- und Austritt aus den Salzen Veränderungen erfahren, so dass es geboten schien, die Bleifällung bei der Darstellung zu vermeiden.

Aus diesem Gesichtspunkte schritt ich zu einer Darstellungsmethode eines möglichst gereinigten Gerbstoffes, deren Princip in wiederholtem Lösen in Wasser und Alkohol abwechselnd, bei möglichster Abhaltung der Luft zu suchen ist.

3) Der Abdampfrückstand eines Decocts aus 8 Kilo Weidenrinde wurde unter Erwärmen in Alkohol von 95 % aufgenommen, filtrirt und abdestillirt. Durch Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser wurde der unlösliche Theil A erhalten, das Filtrat aber wieder abdestillirt. Der jetzt zurückbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und so lange mit Alkohol versetzt, als dieser noch Trübung erzeugte. So entstand der Niederschlag B. und das Filtrat C. B unter Erwärmen in Wasser gelöst gab den Rückstand D und das Filtrat F, welches eingetrocknet wurde.

Aus einem Theile der Lösung C wurde das Cinchoninsalz G dargestellt, der übrige Theil abdestillirt, wieder in Wasser aufgenommen und so lange verdünnt, als Trübung entstand. Der Niederschlag H wurde getrocknet, das Filtrat J abdestillirt und in Alkohol gelöst, wobei der Niederschlag K entstand, während das Filtrat zum Extract abdestillirte, von dem ein Theil getrocknet L gab, der andere zum Ausschütteln mit Aether, eventuell Abgeben krystallinischer, gallussäureartiger Substanzen dienen sollte.

Der Aether hatte aber nur Spuren von Fett, Harz und Farbstoff, aber keine Spur krystallinischer Producte aufgenommen. Dagegen schied sich aus der wässrigen Flüssigkeit nach längerer Zeit das in folgender Abhandlung zu besprechende Benzohelicin aus, von dem die Gerbstofflösung getrennt und

eingetrocknet das Endproduct M. bildete. Auch hier waren sämmtliche Destillationen im Vacuum ausgeführt.

Die einzelnen Nebenproducte sammelte ich, um ihre Beziehungen zur Einwirkung der Luft, zum Farbstoffe und Zuckergehalte kennen zu lernen.

Eichengerbstoff.

Trotz aller angewandten Vorsicht ist der nach 1. dargestellte Eichengerbstoff noch bedeutend farbstoffhaltig, wofür der Umstand, dass er sich trübe löst und bald mehr Unlösliches absondert, spricht. Er ist rothbraun, amorph, glänzend, nach dem Zerreiben gelbbraun. Die Trübung der frischen Lösung schwindet beim Erwärmen und tritt beim Erkalten wieder ein. Die filtrirte Lösung trübt sich bald, ebenso beim Verdünnen. In Alkohol löst der Gerbstoff sich leicht und klar, in Aether sehr wenig. Gegen Lackmuspapier, Metallsalze, als Eisen-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Goldsalz, ferner gegen Brechweinstein, Alkaloïde und Leim verhält er sich der Galläpfelgerbsäure ganz analog.

R. Wagner *) macht auf das unterschiedliche Verhalten der Leimniederschläge der von ihm als physiologisch und pathologisch bezeichneten Gerbstoffe aufmerksam und sieht in der Beständigkeit des letzteren Niederschlages einen wesentlichen Unterschied beider.

Versuchsweise stellte ich mir Leimniederschläge der aus dem Eichen-, Weiden-, Ulmengerbstoff, dem Galläpfeltannin und aus Gerbstoffen, die ich aus aus Turkestan bezogenen Pappelgallen und aus den, durch den Stich eines Insectes (Typha salicina?) auf jungen Weidenzweigen hervorgerufenen Weidengallen gewann, und fand, dass sämmtliche Niederschläge nach sorgfältigem Waschen unter Wasser aufbewahrt, fast gleichzeitig in etwa 3 Wochen durch Fäulniss zu Grunde gingen.

Der Wassergehalt des Gerbstoffes betrug bei 110^0 getrocknet 8,48 %, der Stickstoffgehalt 0,86 und 0,77 %.

---

*) A. a. O.

Dieser letztere scheint den Verunreinigungen zugeschrieben werden zu müssen. Zwei Analysen mit unreinem Eichengerbstoff, durch Zerlegen des Bleiniederschlages gewonnen, gaben im Mittel 1,36 %.

Wiederholte Reinigung des Präparates ist, wenngleich dabei der Stickstoffgehalt abzunehmen scheint, wegen der Zersetzbarkeit der Substanz nicht anzurathen.

Die Elementaranalysen mit chromsaurem Bleioxyd gaben aus bei 110° getrockneter Substanz:

0,5260 g. Substanz 0,2887 C = 54,88 % . 0,0275 H = 5,23 %.
0,5017 „ „ 0,2746 C = 54,73 % . 0,0267 H = 5,32 %.
0,4855 „ „ 0,2632 C = 54,21 % . 0,0262 H = 5,40 %.
Mittel: 54,61 C . 5,32 H und 40,07 O.

Der Aschengehalt betrug im Mittel 0,13 %.

Wagners Formel *) für den Eichengerbstoff $C^{14} H^{16} O^{8}$, aus dem gerbsauren Cinchonin bestimmt, erfordert 53,85 C. 5,13 H. und 41,02 O.

Weidengerbstoff.

Auffällig bei der Darstellung dieses Gerbstoffes war die grosse Menge brauner Substanz, die sich während der Behandlung des unreinen Gerbstoffes mit absolutem Alkohol (Darstllg. 1) ausschied. Auch Wasser löste nur sehr wenig derselben auf und der Bodensatz ballte beim Erwärmen harzartig zusammen; dagegen war sie leicht in Ammoniak löslich und durch Salzsäure daraus wieder fällbar. Sie theilt hierin also die Eigenschaften des Eichenphlobaphens.

Der Weidengerbstoff ist braunroth, amorph und bläht sich beim raschen Erhitzen bedeutend auf. Der Geschmack ist nicht stark adstringirend. Die wässrigen Lösungen verhalten sich wie die des Eichengerbstoffes, ebenso die in Alkohol und Aether. Eisensalze geben intensiv blauschwarze Fällung, Soda wandelt sie in violettroth um. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zink- und Kupferoxyd werden gefällt. Silbersalpeter wird kalt langsam erhitzt und aus ammoniakalischer Lösung rasch

*) A. a. O.

gefällt und reducirt. Erdalkalisalze geben lösliche Niederschläge, Brechweinstein wird langsam gefällt. Thierhaut, Eiweiss, Amylum und Alkaloïde fällen den Gerbstoff gleichfalls.

Bei 120° verlor der Weidengerbstoff 10,10 % Wasser, der Aschengehalt betrug 1,63 %. Der Gerbstoff enthielt, 1,88 % N, nochmals gereinigt 1,54 %.

0,4673 g. Substanz gaben 0,2386 C = 51,06 %. 0,0218 H = 4,66 %.
0,3901 „ „ „ 0,2001 C = 51,29 %. 0,0190 H = 4,87 %.
0,4546 „ „ „ 0,2320 C = 51,03 %. 0,0219 H = 4,82 %.
Mittel: 51,13 C. 4,78 H und 44,09 O.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C^{14} H^{16} O^{9}$ berechnen, die 51,22 C. 4,88 H und 43,90 O erfordert.

Der Weidengerbstoff M. (3. Methode) ist in seinen Eigenschaften dem früheren ganz gleich. Er enthält 1,42 % Asche, 0,44 % Stickstoff und 4,17 % Feuchtigkeit.

0,9024 g. gaben: 0,4623 C = 51,23 %. 0,0539 H = 5,97 %.
0,7539 „ „ 0,3867 C = 51,29 %. 0,0453 H = 6,01 %.

Die um wenige Einheiten variirenden Zahlen in der procentischen Zusammensetzung des Eichen- und Weidengerbstoffes lassen auf eine nahe Verwandtschaft beider Stoffe schliessen, die im Folgenden noch deutlicher ersichtlich wird.

Ulmengerbstoff.

In Bezug auf Farbe, Geschmack und das Verhalten der wässrigen Lösung theilt der Ulmengerbstoff die Eigenschaften der Gerbstoffe der Eichen- und Weidenrinde. Eisenchlorid giebt schmutziggrüne Fällung, mit Soda violettroth werdend; der Niederschlag durch Eisensulfat ist rein grün. Blei- und Kupferacetat werden gefällt, Zinksulfat langsam und schwach. Zinnchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul, Baryt- und Kalkacetat, Stärke, Leim und Alkaloïde rufen Fällungen hervor. Goldchlorid, Silbernitrat und alkalische Kupferoxydlösung werden reducirt. Sehr verdünnte Kalilauge und Kalkwasser lösen den Gerbstoff mit gelber, dann braun werdender Farbe. Der Gerbstoff zieht Feuchtigkeit an und wird schmierig. Bei 110° verliert er 4,32 % Wasser und enthält 1,21 % Asche.

0,4030 g. Substanz gaben: 0,1808 C = 44,86%. 0,0163 H = 4,04%.
0,4000 „ „ „ 0,1737 C = 43,43%. 0,0192 H = 4,80%.
0,3935 „ „ „ 0,1784 C = 45,33%. 0,0209 H = 5,31%.
Im Mittel: 44,54% C. 4,72% H und 50,74% O.

Salze.

Es liegt sehr nahe, dass man sowohl bei den Bestimmungen, als Darstellungen, Zersetzungen und Verbindungen der Gerbstoffe von dem Hauptrepräsentanten dieser Gruppe, dem Galläpfelgerbstoffe, ausgeht. Aber schaut man zurück auf das weite Feld der Gerbstoffliteratur, so sieht man die vielen Schwierigkeiten, die zu überwinden sich in den Weg stellen. Je nachdem es gelang diese Schwierigkeiten zu überwinden, je nachdem waren auch die Resultate verschieden und führten zu sehr differirenden Ansichten, wie sie z. B. in der Aufstellung der Formel für das Tannin ihren Ausdruck fanden. Nie hat man bei diesen amorphen Körpern die Garantie für ihre Reinheit und glaubt man sie, wenigstens nach Möglichkeit, frei von anderen Bestandtheilen in den Verbindungen, so geht die Zersetzung dieser selbst rasch von statten und gerade durch die Gegenwart der Basen wird diese bei Luftzutritt entschieden beschleunigt. Bedenkt man ferner, dass die Gerbstoffe, wie alle schwache Säuren, so leicht geneigt sind basische Salze zu bilden, dass sie, wie erwiesen, mehrbasische Säuren sind und als solche mehrere Reihen von Salzen zu bilden vermögen, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass die bis jetzt bekannten und für diesen Zweck ausführbaren Wege nicht im Stande sind, das erwünschte Ziel, ein treues Bild über die Constitution der Gerbsäuren, näher zu führen.

Es ist auch mir nicht gelungen für die meisten der analysirten Salze Formeln zu finden, deren berechnete Zahlen mit den thatsächlich gefundenen in befriedigender Weise übereinstimmten und die einzelnen hingestellten dürfen auch nur als ganz willkürlich gefasst betrachtet werden und konnten mich nicht dazu verleiten auch nur einen Versuch zu machen, aus ihnen die Atomgrösse der Gerbsäuren bestimmen zu

wollen. Denn nur eine grössere Anzahl verschiedenster Salze von constanter Zusammensetzung, die unter sich verglichen Uebereinstimmung zeigen, können bei so unzuverlässigen Stoffen, wie die Gerbsäuren, dafür und für die Bestimmung des Aequivalentgewichtes den Ausschlag geben. Dem treten aber die Uebelstände entgegen, dass bei verschiedenen Darstellungen, unter vermeintlich vollständig gleichen Umständen, Producte verschiedener Zusammensetzung resultiren, dass die Verbindungen, wie dieses die fractionirte Bleifällung lehrt, Gemische verschiedener Salze sind und dass selbst die Verbindungen mit Alkaloïden, unter denen Wagner*) und früher schon Henry**) dem Cinchoninsalze so grosses Vertrauen zeigen, leicht der Zersetzung unterliegen.

Bei der Darstellung ist namentlich das Abfiltriren und Waschen der Salze zu beschleunigen, die feucht rasch zersetzt werden, was auch Löwe***) bei den Salzen der Sumachgerbsäure hervorhebt. Zur Absonderung und zum Waschen wandte ich darum in allen Fällen den Bunsen'schen Saugapparat mit der Vorsicht an, dass sich der Niederschlag beständig während der Dauer des Waschens unter ausgekochtem destillirtem Wasser befand.

Aber auch diese Maassregel ist nutzlos, gedenkt man der Eigenschaft der Gerbstoffe unter verschiedenen Umständen verschiedene Producte mit den Basen zu geben. Ich verweise hier auf die Untersuchungen von galläpfelgerbsaurem Bleioxyd, die Strecker†) zusammenstellte. Strecker hält diese Verbindungen für Gemische eigenthümlicher Salze mit constantem Bleigehalt.

Je nachdem Strecker Gerbsäure mit Bleiacetat oder umgekehrt zusammenbrachte, fand er bei Rücksichtnahme auf die Temperaturen verschiedenen, aber constanten Gehalt an Bleioxyd.

---

*) A. a. O.

**) Auszug im Chem. Centralbltt. 1835. p. 449.

***) Ztschrft. f. analyt. Ch. Jahrg. 12. p. 133 (1873).

†) Annal. d. Ch. u. Pharm. Neue R. Bd. XIV. p. 347 (1854).

Ganz ähnlich geschieht dieses bei der Darstellung der Bleisalze aus den vorliegenden Gerbstoffen und meiner Anschauung nach muss jedes Salz dieser, von Strecker auch als constant aufgefassten ein Gemenge verschieden zusammengesetzter sein, denn beim Zugiessen der einen Lösung zur anderen ist doch anfangs ein Ueberschuss des einen Stoffes vorhanden und es fällt ein Salz, das nicht zusammengesetzt ist, wie die folgenden, wo dieser anfängliche Ueberschuss mehr und mehr abnimmt und schliesslich der Ueberschuss vom zugesetzten Körper geboten wird.

Wie nun der Bleigehalt abhängig ist von der Temperatur, ob Bleisalz oder Gerbstoff vorwaltet, ob Bleisalz zum Gerbstoff oder umgekehrt zugesetzt wird, so ist auch, wie es wiederholte Versuche lehrten, der Wassergehalt von der Fällungstemperatur abhängig. Das aus kochenden Lösungen niedergeschlagene Salz hatte einen bedeutend geringeren und schwankenden Gehalt, als das bei gewöhnlicher Temperatur (12—16° C.) dargestellte.

Voraussetzend, dass sich auch die anderen Mittelsalze der Gerbstoffe dem Bleisalze ähnlich verhalten, wurden sämmtliche bei Zimmertemperatur und mit einem Ueberschuss der Metallsalzlösung, die auf einmal in die Gerbstofflösung gegossen wurde, gewonnen. Beim Bleisalz erhielt ich so Präparate von fast gleicher procentischer Zusammensetzung.

Die Zersetzung der Metallsalze äussert sich in der Weise, dass während das erste Waschwasser rasch und wenig gefärbt abfliesst, das später folgende dunkler wird und sehr langsam abtropft, die Oberfläche des Niederschlages nachdunkelt und dieser schleimig und schmierig zu werden beginnt.

Bleisalze.

Das eichengerbsaure Blei ist hell chocoladebraun, amorph, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich. Es wurde bei 110° C. getrocknet und 9,66 % Wasserverlust gefunden.

0,5835 g. gaben 0,1331 C = 22,81 %. 0,0082 H = 1,40 %.
0,6365 „ „ 0,1459 C = 22,92 %. 0,0095 H = 1,49 %.
0,6245 „ „ 0,1426 C = 22,83 %. 0,0095 H = 1,52 %.

0,2757 g. gaben 0,1550 PbO = 56,22 %.
0,3519 „ „ 0,2001 PbO = 56,86 %.

Mittel: 22,85 C. 1,47 H. 19,14 O und 56,54 PbO.

Zu jeder Analyse war das Salz besonders dargestellt worden.

Um die Bleioxydmengen der fractionirt dargestellten Verbindungen kennen zu lernen, stellte ich durch einen Versuch die zur vollständigen Fällung nöthigen Bleioxydmengen fest und fällte dann durch je ein Drittel der festgestellten Menge Bleizuckers. Die 3 Producte wurden bei 110° C. getrocknet.

0,3258 g. d. I. Fällg. gaben 0,1200 C = 36,83 % . 0,0077 H = 2,36 % . 0,1288 PbO = 39,52 %.

0,2558 g. d. II. Fällg. gaben 0,0669 C = 26,15 % . 0,0043 H = 1,68 % . 0,1635 PbO = 63,91 %.

0,1678 g. d. III. Fällg. gaben 0,0451 C. = 26,88 % . 0,0044 H = 2,62 % . 0,0960 PbO = 57,21 %.

Die Ausbeute jeder Fällung genügte gerade zu einer Analyse und aus den durch gleiche Mengen Bleiacetat gewonnenen Massen geht schon hervor, dass die Producte nicht gleich sein konnten.

In dieser ungleichen Zusammensetzung der einzelnen Fractionen scheint mir der Beweis für die vorhin ausgesprochene Annahme, dass jeder Niederschlag aus Gemischen verschieden zusammengesetzter Salze bestehe, zu liegen.

Basisches Bleisalz. 0,3408 g. wurden durch Bleiessig gefällt und gaben 0,8260 g. Niederschlag.

0,3358 g. gaben 0,2247 PbO = 0,2086 Pb = 62,12 %.
0,3895 „ „ 0,2579 „ = 0,2394 „ = 61,46 %.

Berechnet man die Mengen der verbrannten organischen Substanz der ersten dieser beiden Analysen nach den für den gereinigten Gerbstoff gefundenen Zahlen, so lässt sich für dieses Salz die 20,38 C, 1,33 H, 15,52 O und 62,77 PbO erfordernde Formel $C^{28} H^{22} O^{16} Pb^5$ hinstellen.

Das weidengerbsaure Bleioxyd wurde wie das eichengerbsaure dargestellt. Der Wasserverlust bei 120° betrug 4,50 %.

0,3500 g. gaben 0,0782 C = 22,34 %. 0,0043 H = 1,23 %. 0,1845 PbO = 52,71 %.

0,5083 g. gaben 0,1157 C. = 22,76 %. 0,0074 H = 1,46 %. 0,2740 PbO = 53,91 %.

0,7095 g. der Substanz gaben 0,3790 PbO = 53,23 %.

Eine Quantität des Weidengerbstoffs wurde nochmals durch fractionirtes Fällen, Zerlegen des Niederschlages, Behandeln mit Alkohol und Aether etc. gereinigt und daraus wiederum das Bleisalz dargestellt.

Dieses verlor bei 120° 6,87 % Feuchtigkeit.

0,2953 g. gaben: 0,0831 C = 28,14 %. 0,0055 H = 1,86 %. 0,1631 PbO = 55,23 %.

0,3530 g. gaben: 0,1039 C = 29,43 %. 0,0055 H = 1,56 %. 0,1954 % PbO = 55,35 %.

Mittel der ersten Analysen: 22,55 C. 1,34 H. 22,80 O. 53,31 PbO.
„ „ zweiten „ 28,78 C. 1,71 H. 14,22 O. 55,29 PbO.

Bei Annahme der Strecker'schen*) Complexion des Tannins aus den näheren Bestandtheilen, dem Zucker und der kohlenstoffreicheren Gallussäure, auch für die hier behandelten Gerbstoffe, geht durch diesen Versuch, wenigstens für den Weidengerbstoff, hervor, dass bei wiederholter Fällung mit Bleiacetat, wodurch mehr und mehr Zucker abgespalten wird, der kohlenstoffreichere Bestandtheil, ob Gallussäure oder ein anderer Körper, überwiegend wird, wofür allerdings der Vergleich der zweiten mit den ersten Analysen zu sprechen scheint.

Das ulmengerbsaure Bleioxyd, wie die vorhergehenden Salze dargestellt, ist von gräulicher Farbe, zwischen hell chocoladefarben. Bei 10° getrocknet

gaben: 0,4614 g. Substanz 0,0972 C = 21,07 %. 0,0069 H = 1,50 %. 0,3110 PbO = 67,40 %.

gaben: 0,3430 g. Substanz 0,0743 C = 21,66 %. 0,0052 H = 1,52 %. 0,2290 PbO = 66,76 %.

gaben: 0,1630 g. Substanz 0,1080 PbO = 66,26 %.

Mittel: 21,36 C. 1.51 H. 10,32 O. 66,81 PbO.

Kupfersalze.

Eichengerbsaures Kupferoxyd. Dieses Salz wurde dargestellt durch Fällen einer Gerbstofflösung mit

---

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 90. p. 364. (1874).

essigsaurem Kupferoxyd. Es ist von brauner Farbe, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser sehr schwer löslich. Bei 110° verlor es 12,23 % Feuchtigkeit.

0,5523 g. gaben: 0,2202 C = 39,87 %. 0,0130 H = 2,35 %. 0,1653 CuO = 29,93 %.

0,3552 g. gaben: 0,1425 C = 40,12 %. 0,0086 H = 2,42 %. 0,1041 CuO = 29,31 %.

0,1744 g. gaben: 0,0510 CuO = 29,24 %.

Mittel: 39,99 C. 2,38 H. 28,14 O. 29,49 CuO.

Weidengerbsaures Kupferoxyd. Das dunkelrothbraune Salz verliert bei 120° 12,4 % Feuchtigkeit. Es gaben:

0.4325 g. Substanz 0,1705 C = 39,42 %. 0,0102 H = 2,36 %. 0,1314 CuO = 30,38 %.

0,3977 g. Substanz 0,1563 C = 39,30 %. 0,0093 H = 2,34 %. 0,1214 CuO = 30,53 %.

0,5314 g. Substanz 0,1619 CuO = 30,47 %.

Mittel: 39,36 C. 2,35 H. 27,83 O. 30,46 CuO.

Ulmengerbsaures Kupferoxyd. Chocoladebraun. Bei 110° getrocknet gaben:

0,6396 g. 0,2534 C = 39,62 %. 0,0152 H = 2,38 %. 0,2601 CuO = 40,67 %.

0,4728 g. 0,1879 C = 39,74 %. 0,0070 H = 1,48 %, 0,1964 CuO = 41,54 %.

0,3125 g. 0,1255 CuO = 40,16 %.

Mittel: 39,68 C. 1,93 H. 17,98 O. 40,41 CuO.

Zinnsalze.

Das eichengerbsaure Zinnoxydul wurde durch Fällen einer Gerbstofflösung mit frischbereitetem Zinnchlorür dargestellt. Es ist hellgraubraun und verhält sich zu Wasser, Alkohol und Aether wie die vorhergehenden Salze. Bei 110° verliert es 5,98 % Feuchtigkeit. Es gaben:

0,2393 g. 0,0876 C = 36,61 %. 0,0063 H = 2,63 %. 0,0981 SnO = 40,99 %.

0,3260 g. 0,0186 C = 36,38 %. 0,0087 H = 2,67 %. 0,1347 SnO = 41,32 %.

0,4011 g. 0,1443 C = 35,98 %. 0,0096 H = 2,39 %. 0,1612 SnO = 40,19 %.

0,2854 g. 0,1282 SnO^2 = 0,1145 SnO = 40,12 %.

Mittel: 36,32 C. 2,56 H. 20,69 O. 40,43 SnO. (Das Mittel für SnO wurde aus Analyse 1, 3 u. 4 gezogen).

Die Formel $C^{30} H^{26} O^{13}$, 3 SnO erfordert 36,14 C. 2,61 H. 20,88 O und 40,36 SnO.

0,4058 g. des getrockneten Eichengerbstoffes gaben durch Zinnchlorür gefällt 0,4796 g. Zinnoxydulsalz, also 0,2016 g. oder 49,68 % weniger als nach der Rechnung aus den Analysen hätte resultiren müssen. Diese enorme Differenz ist theils durch die Löslichkeit des Salzes, theils durch die Abscheidung von Zucker bei der Fällung zu erklären.

Das weidengerbsaure Zinnoxydul, wie das eichengerbsaure dargestellt, ist hellchocoladefarben und dunkelt beim Trocknen nach. Bei 120° entweichen 7,18 % Feuchtigkeit. Es gaben von der Substanz:

0,4205 g. 0,1486 C = 35,34%. 0,0115 H = 2,73 %. 0,1992 SnO = 47,37 %.

0,3185 g. 0,1115 C = 35,01 %. 0,0091 H = 2,86 %. 0,1500 SnO = 47,10 %.

0,3198 g. 0,1664 SnO^2 = 0,1487 SnO = 46,50%.

Mittel: 35,17 C. 2,79 H. 15,05 O und 46,99 SnO.

Das ulmengerbsaure Zinnoxydul ist hell chocoladebraun. Von der bei 110° getrockneten Substanz gaben:

0,5058 g. 0,1379 C = 38,74%. 0,0085 H = 2,39 %. 0,1592 SnO = 44,72 %.

0,4223 g. 0,1657 C = 39,24%. 0,0102 H = 2,42 %. 0,1910 SnO = 45,23 %.

0,3825 g. 0,1921 SnO^2 = 0,1717 SnO = 44,89 %.

Mittel: 38,99 C. 2,40 H. 13,66 O. 44,95 SnO.

Silber-, Kalk- und Baryt-Salze.

Der Niederschlag aus dem Eichengerbstoffe durch essigsaures Silberoxyd erzeugt wird rasch unter Zersetzung dunkel. Diese veranlasste mich von der weiteren Darstellung und Untersuchung dieser Salze abzustehen.

Auch die Niederschläge, welche die essigsauren Salze des Calciums und Baryums oder die Chlorverbindungen derselben aus den Gerbstoffen hervorriefen, waren zur Untersuchung nicht geeignet. Sie werden unter Abscheidung von

*) Dingler, Polytech. Journ. Bd. 195. (1870).

Farbstoff bald dunkel, sind theilweise löslich und lassen sich darum nicht waschen. Ein Ammoniakzusatz, wie ihn Reichardt bei der Gewinnung des erlengerbsauren Kalkes und Baryts anwandte, scheint eine um so raschere Zersetzung der Niederschläge zu prädisponiren. Eben so ungünstig fiel die Darstellung durch Wechselzersetzung der gerbsauren Natronsalze mit Chlorbaryum, wie sie Büchner*) beim Galläpfelgerbstoffe anwandte, aus. An und für sich sind die Alkalisalze nicht gut darstellbar, weil die Alkalien rasch zersetzend auf die Gerbstoffe einwirken.

Cinchoninsalze.

Zur Darstellung des weidengerbsauren Cinchonins wurden die Producte C und M. (III. Darstellungsmethode der Gerbstoffe) benutzt.

Es lässt sich bei der Fällung mit neutralem schwefelsauren Cinchonin die Grenze nicht finden, bei der aller Gerbstoff ausgefällt ist. Während aus dem Filtrate durch Ammoniak schon Cinchonin in grosser Menge fällbar ist, erzeugt weiterer Cinchoninzusatz aus demselben noch Niederschläge. Diese letzteren lösen sich in Wasser reichlich auf und werden beim Waschen vom Filter entführt. Trocknet man sie bei erhöhter Temperatur, so zerfliessen sie und werden dunkel, dabei ziehen sie sich so in das Papier hinein, dass die Ausbeute dadurch eine höchst geringe wird. Trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsäure, so erzielt man ein gräulich braunes Präparat.

Das Product aus C gab Spuren von Asche und nach dem Trocknen bei 110° gaben:

0,5579 g. Substanz 0,3559 C = 63,79%. 0,0299 H = 5,36%.
0,4174 „ „ 0,2669 C = 63,94%. 0,0214 H = 5,13%.

Die Verbindung wurde unter gelindem Erwärmen mehrere Stunden mit Ammoniak erwärmt. Nach dem Filtriren wurde Rückstand und Filter mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt und nachgewaschen. Aus dem Filtrate

*) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 53. p. 366. (1845).

wurde das Cinchonin durch Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

1,4315 g. Cinchoninsalz gaben 0,2660 Cinchonin = 18,58 %.
0,9039 „ „ „ 0,1611 „ = 17,82 %.

Beim Verbrennen mit Natronkalk gaben:

0,2950 g. Substanz 0,0092 N = 3,12%.
0,3165 „ „ 0,0112 N = 3,52%.

Das Cinchoninsalz aus dem Product M, wie das vorhergehende dargestellt, ist diesem vollständig ähnlich. Es enthielt Spuren von Asche. Bei 110° verlor es 7,63 % Feuchtigkeit.

0,3915 g. gaben: 0,2511 C = 64,14%. 0,0226 H = 5,77%.
0,3315 „ „ 0,2118 C = 63,89%. 0,0193 H = 5,82%.
0,6900 „ „ 0,1300 Cinchonin = 18,84%.
0,6580 „ „ 0,1234 „ = 18,75%.
0,3205 „ „ 0,0101 N = 3,15%.
0,3655 „ „ 0,0116 N = 3,17%.

Spaltung der Gerbstoffe durch verdünnte Säuren.

Nachdem bei einigen Gerbstoffen neben diesen meist krystallisirbare eigenthümliche Säuren als Begleiter gefunden worden waren, sprach Strecker*) die naheliegende Vermuthung aus, dass diese Begleiter der Gerbsäuren der Gallussäure entsprechen könnten und vielleicht durch theilweise Zersetzung aus der Gerbsäure hervorgegangen seien.

Es bedarf jedoch des thatsächlichen, erst für einzelne gelieferten Beweises, dass diese Körper wirklich durch Zersetzung der Gerbsäuren entstehen, in einer Weise, die der Spaltung des Tannins in Gallussäure und Glycose entspricht.

Für den Eichengerbstoff gelang es bereits Grabowski,**) wenn auch nicht genügend belegt, nachzuweisen, dass er durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure neben Eichenroth eine krystallinische Substanz und eine leicht zersetzbare Zuckerart liefere.

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 90. p. 375. (1854).
**) Ebendas. Bd. 145. p. 3 (1868).

Beim Behandeln des Eichengerbstoffes mit sehr verdünnter Essigsäure wurden nur Spuren eines krystallinischen durch Aether ausschüttelbaren Körpers mit den Reactionen der Gallussäure erhalten. Dieser fand sich in einem Versuche mit 60 procentiger Essigsäure, indem er wahrscheinlich Secundärzersetzung erlitten hatte, gar nicht vor. Grössere Mengen der sternförmig gruppirten Krystallnadeln erhielt ich durch Zersetzen mit der 7 bis 8 fachen Menge 2 % tiger Essigsäure.

Bei lange andauernder Einwirkung scheint verdünnte Schwefelsäure, wie es Versuche lehrten, den krystallisirten Körper wieder zu zersetzen. Aus diesem Grunde schüttelte ich nach je zweistündiger Einwirkung der 2 % tigen Schwefelsäure unter Erwärmen im Dampfbade die Probe wiederholt mit Aether aus. Die geringe Ausbeute veranlasste mich aber, die Concentration der Säure zu steigern. Unter dazwischenfallendem Ausschütteln mit Aether wurde die Substanz mit 5 % tiger Schwefelsäure erwärmt. Hierbei nahm die Menge der krystallinischen Substanz im Verhältnisse zum vorigen Versuche allerdings zu, dagegen die des abgespaltenen Zuckers durch Secundärzersetzung ab. Während mit 2 procentiger Schwefelsäure aus 0,9 g. Substanz 0,13 g. Zucker, also 14,44 % resultirten, gaben 1,2447 g. mit 5 % Schwefelsäure behandelt nur 0,06 g., also 4,82 % Zucker.

Um den Zucker zu gewinnen wurde die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat, darauf mit Thierkohle behandelt und im Vacuum concentrirt. Es entstand ein bräunlicher, beim weiteren Einengen, wie beim Erhitzen dunkel werdender Syrup. Er ist zu reduciren, rechtsdrehend und giebt mit Hefe Alkohol. Der bitterliche Geschmack unterscheidet ihn von dem aus dem Galläpfelgerbstoff von Strecker *) dargestellten Zucker, der schwach süss schmeckte. Strecker **) erhielt durch Verdunsten des Syrups im Vacuum einen farblosen Rückstand. Meine Substanz bräunte sich auch hierbei unter

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 81. (1862). p. 249.

**) Ebendas. Bd. 90. (1854). p. 331.

Bildung von Humuskörpern, sie ist darin dem von Grabowski *) aus dem Eichenrindengerbstoffe abgespaltenen Zucker ähnlich. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von der von Braconnot **) in den Eicheln gefundenen und von Dessaignes ***) analysirten Zuckerart, dem Quercit. Mit 10 procentiger Schwefelsäure erhitzt, steigert sich die Ausbeute an krystallinischer Substanz, es schwinden aber Farbstoff und Zucker und machen Humuskörpern Platz.

Bei noch zunehmender Stärke der angewandten Säure nimmt die Bildung der krystallinischen Substanz im umgekehrten Verhältnisse zur Concentration der Säure ab, selbst wenn man vorsichtig in kürzeren Zeitintervallen mit Aether ausschüttelt und die Temperatur des Erhitzens mehr und mehr sinken lässt. Es resultirt hierbei nur Humus.

Als ich drei Wochen hindurch bei Zimmertemperatur mit 5 procentiger Schwefelsäure behandelte, fanden sich vorherrschend Farbstoff und nur Spuren von Zucker und krystallinischer Substanz. Es zeigt demnach der Eichenfarbstoff von den 3 ins Auge gefassten Spaltungsproducten gegen verdünnte Schwefelsäure die grösste Widerstandsfähigkeit. Durch verdünnte Phosphorsäure zersetzt, liefert der Eichengerbstoff dieselben Producte, wie mit verdünnter Essig- und Schwefelsäure. Der Process verläuft hier aber glätter und ohne Bildung von Humus.

Trotz der Wägbarkeit der geringen Menge der Spaltungsproducte unterblieben die Mengenbestimmungen wegen der schwer zu beseitigenden Verunreinigungen.

Weidengerbstoff. Je 9—10 g. Weidengerbstoff wurden mit etwa der 20 fachen Menge 10 procentiger Schwefelsäure, 30 procentiger Salzsäure und 10 procentiger Phos-

---

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 145. (1868). p. 2.

**) Ann. chim. phys. (3). XXVII. 392.

***) Compt. rend. XXXIII. 368. Annal. d. Ch. u. Pharm. 1852. Bd. V. p. 103.

phorsäure*) gekocht. Nach $^2/_3$ stündigem Erhitzen waren die ausgebildeten Farbstoffe, wie die Filtrate verschieden gefärbt.

Die Aetherausschüttlungen gaben krystallinische Substanzen, die im Aussehen und den qualitativen Reactionen genau mit den aus dem Eichengerbstoffe genommenen übereinstimmten. Dieselben feder- und eisblumenartigen Gestalten zeigten sich wie dort und hier. Die geringste Menge des Productes hatte die Phosphorsäure abgespalten.

Die wässrigen Flüssigkeiten wurden erwärmt, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, durch Schwefelwasserstoff entbleit und durch Thierkohle entfärbt. Eingedampft resultirte ein Syrup, dessen Geschmack anfangs fade, dann bittersüsslich war, der Fehling'sche Lösung reducirte, sich beim Erhitzen bräunte, rechtsdrehend und gährungsfähig war.

Eigenthümliche Farbenerscheinungen entstanden, als der Rückstand A. des Weidengerbstoffs (III. Darstellungsmethode) mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) 2 Stunden lang gekocht, mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Natronlauge versetzt worden war. Das rosenrothe Filtrat wird durch Natronlauge grasgrün und scheidet grüne Flocken aus. Diese lösen sich in Salzsäure wieder mit rother Farbe auf, was nicht geschieht, wenn sie vordem mit der Luft in Berührung kamen, wobei sie fleischfarben wurden.

Durch Natronlauge eben gefällt, hat die Flüssigkeit den Geruch frischer Wallnüsse, schüttelt man sie mit Aether, so wird die Farbe fleischroth. Die ursprüngliche salzsaure Lösung giebt mit Kaliumcarbonat weisse flockige Fällung.

Grössere Mengen des Zuckers gewann ich aus den Nebenproducten des Weidengerbstoffes durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Abstumpfen mit Baryumcarbonat, Entfernen unzersetzten Gerbstoffes mit Bleioxyd und Fällen etwa gelösten Bleies durch einige Tropfen Schwefelsäure. Durch

---

*) Der Procentgehalt ist so zu verstehen, dass in je 100 Th. die angegebenen Procente, officineller, concentrirter Säuren vorhanden waren, was sich auch auf die früher angeführten Procentsätze der Säuren bezieht.

Thierkohle entfärbt und eingedampft bräunt sich der Syrup und giebt bei 110° getrocknet eine durchscheinende braune, in Wasser und Alkohol lösliche Masse.

0,3244 g. des Syrups, so weit er neben Schwefelsäure im Vacuum eingeengt werden konnte, entsprachen 0,0862 g. Traubenzucker in der Reductionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung. Bei 110° verlor er 14,05 % Feuchtigkeit. Von der getrockneten Substanz gaben:

1,0130 g. 0,3746 C = 36,98 %. 0,0562 H = 5,55 %.
0,5750 „ 0,2122 C = 36,90 %. 0,0278 H = 4,83 %.
Mittel: 36,94 C. 5,19 H. 57,87 O.

Liess sich für diese Zuckerart auch keine geeignete Formel finden, so glaube ich doch auf das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff (12 : 10,11), das entschieden an einige Kohlehydrate erinnert, aufmerksam machen zu müssen. Der zu hohe Sauerstoffgehalt könnte Beimengungen anderer Körper zugeschrieben werden.

Ferner prüfte ich die Nebenproducte von der III. Darstellung des Weidengerbstoffes auf den abspaltbaren Zucker. Ich zerlegte je 5 g. der bei 110° getrockneten Substanz mit 100 C.C. Wasser und 2 C.C. Schwefelsäure, stumpfte mit Baryumcarbonat ab, filtrirte und prüfte. Es gaben: Product A. 8,7 %. D, 4.7 %. F. 16,0 %. H. 7,7 %. K. 12,9 % L. 28,4 % und M. 38,9 % Zucker.

Der Ulmengerbstoff wurde durch Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure in denselben Concentrationsgraden wie beim Weidengerbstoffe zersetzt.

Nach dem Ausschütteln mit Aether gab dieser keine Spur krystallinischer Producte und der aus dem Filtrate gewonnene Zucker war dem des Weidengerbstoffes vollständig gleich.

War es schon bei den Salzen nicht möglich, Formeln für die einzelnen Gerbstoffe und deren Moleculargewicht zu bestimmen, so gelang dieses ebensowenig aus den Producten der Spaltung. Denn eben diese Spaltungsproducte entziehen sich bisher noch unserer genauen Kenntniss, sowohl was ihre Constitution, als ihre gebildeten Mengen anlangt. Ferner

unterliegen sie entschieden rasch eintretenden Zersetzungen und jede daraus abgeleitete Formel wäre aus diesem Grunde, wie auch dadurch, dass selbst bei sehr langer Einwirkung des zersetzenden Agens ein Theil des Gerbstoffes unverändert bleibt, illusorisch.

Spaltung der Gerbstoffe durch Alkalien.

In mit wenig Wasser befeuchtetes und erhitztes Kalihydrat trug ich zu kleinen Mengen Eichengerbstoff hinein und erhitzte zum Schmelzen. Die Masse schäumte stark auf und als dieses nachliess, entfernte ich die Flamme, übersättigte sofort mit Schwefelsäure und nahm die Masse in Wasser auf.

Ein Theil der wässrigen Flüssigkeit wurde abdestillirt, um etwa gebildete flüchtige Säuren zu gewinnen. Das Destillat reagirte sauer und hatte vorherrschenden Essigsäuregeruch. Mit Kalilauge neutralisirt und eingedampft bildete sich eine Salzmasse, deren Product beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther war. Nebenbei entwickelte sich gleichzeitig ein angenehmer Fruchtgeruch. Wahrscheinlich war auch Buttersäure gebildet worden.

Den Retortenrückstand vereint mit dem übriggebliebenen Theile der wässrigen Flüssigkeit schüttelte ich mit dem zweifachen Volumen Aethers aus und destillirte von der mit etwas Wasser versetzten ätherischen Lösung den Aether ab. Der Rückstand wurde filtrirt und mit essigsaurem Bleioxyd fractionirt gefällt.

Entfernt man den ersten schmutziggrau gefärbten Theil der Fällung und zersetzt den weiteren lichteren Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, so erhält man aus dem verdunsteten Filtrate bräunliche Rückstände mit den Reactionen der Protocatechusäure: Eisenchlorid — bläulichgrün, plus Soda — blau, Sodaüberschuss — dunkelroth. Eisenchlorid und Salzsäure — gelb, mit Alkalien dunkelbraun. Bleiacetat — weisse Flocken, in Essigsäure löslich. Kupferacetat, gelinde erwärmt — reducirt. Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid — sofort reducirt.

Von der Annahme der Glycosidnatur der Gerbstoffe ausgehend, hoffte ich auch durch verdünnte Alkalien als Spaltungsproduct Zucker zu erhalten. Mit 2- und 5 procentiger Kali- und Natronlauge im Dampfbade erhitzt, gewann ich jedoch keinen Zucker. Ich glaube aber seine Bildung auf die Thatsache gestützt annehmen zu dürfen, dass sich nach kurzer Einwirkung von Natronlauge in einzelnen Versuchen Reduction des Kupferoxydes bemerken liess. Diese Erscheinung erklärt sich leicht durch die, namentlich durch Alkalien so leicht bewirkte Zersetzung des Zuckers, für dessen Bildung als weiterer Beweis die in allen diesen Fällen wiedergefundene, sowohl mikroskopisch als qualitativ nachweisbare gallussäureartige Substanz zu sprechen scheint, deren Auftreten mit dem des Zuckers gleichzeitig bei der Spaltung mit Säuren stattfand. Ferner liess sich Zucker nach 10 Minuten langer Einwirkung von Kalilauge (1,10 sp. Gew.) unter Erhitzen im Dampfbade, Uebersättigen mit Schwefelsäure, Schütteln mit Baryumcarbonat, Behandeln mit Bleiessig und dann mit Hydrothion und Filtriren durch Thierkohle, nachweisen.

Eine Verwechslung mit Phloroglucin konnte wegen der mangelnden Eisenchloridreaction nicht vorliegen.

Der Weidengerbstoff wurde in gleicher Weise mit schmelzendem Kalihydrat behandelt.

Bei diesem Gerbstoffe hinterliess die ätherische Ausschüttlung beträchtliche Mengen eines in Wasser schwer löslichen harzartigen Körpers. Dieser ist in Petroleumäther unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die wässrige Flüssigkeit von der harzartigen Masse wurde wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Die Reactionen des jetzt bleibenden amorphen Rückstandes stimmten aber in den Reactionen weder mit der Protocatechu- noch mit der Oxyphensäure überein. Aber ich hatte es hier nicht mit reinen Substanzen zu thun und es wäre in dieser Beziehung der Versuch zu wiederholen.

Der zur Gewinnung flüchtiger Säuren bestimmte Theil der Schmelze ergab Essig- und Buttersäure.

Nach gleicher Behandlung des Ulmengerbstoffes mit schmelzendem Kalihydrat wurde der Rückstand der Aetherausschüttlung in Wasser aufgenommen, mit Bleiacetat versetzt, bis der Niederschlag heller erschien, worauf nach dem Ausschütteln des Filtrates mit Aether, dieser kaum gelblich gefärbte Rückstände nachliess.

Reactionen: Eisenchlorid — blaugrün, plus Soda — violettroth. Eisensulfat — ebenso. Eisenchlorid und Salzsäure — gelb. Eisenchlorid und Ammoniak — violettroth, ohne Fällung. Kalilauge — gelb, dann grünlich, röthlich und braun. Silberlösung und alkalische Kupferoxydlösung werden reducirt. Bleiacetat giebt in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Diese Reactionen stimmen mit denen der Oxyphensäure überein.

Der Aether entzog der Schmelze auch eine fettig-harzige, schmierige, in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer lösliche Substanz.

Das wässrige Destillat der Schmelze lieferte auch hier Essig — und Buttersäure.

Trockne Destillation.

Hierbei wurde als Product aus dem Eichengerbstoffe eine nach Essigsäure riechende mit brenzlichen Stoffen verunreinigte Flüssigkeit erhalten, aus der sich Krystalle ausschieden, welche sich auch im Retortenhalse gebildet hatten. Diese stimmten in den Reactionen mit der Pyrogallussäure vollständig überein. Aus dem Destillate des Weidengerbstoffes (brenzlich-essigsaure Flüssigkeit, dann dicker Theer), konnten keine Krystalle erhalten werden, die Reactionen des wässrigen Destillates waren auffallend denen der Protocatechusäure ähnlich.

Das Product aus dem Ulmengerbstoffe glich vollständig dem aus dem Weidengerbstoffe, ebenso stimmten die Reactionen überein und es konnten hier nach dem Ausschüt-

teln der wässrigen Schicht mit Chloroform aus ersterer mikroskopische Krystalle erhalten werden.

Hefe, Emulsin und Eiweiss

bewirken aus den Gerbstoffen dieselben Spaltungsproducte wie verdünnte Säuren. Beim Eiweiss beginnt aber die Zersetzung erst mit beginnender Fäulniss; die Spaltungsproducte scheinen bei allen erst zu-, dann aber wieder abzunehmen.

Titrirversuche, Einwirkung der Luft, der Wärme, des Schwefelwasserstoffes und des essigs. Bleioxydes bei Luftzutritt.

Bezüglich der Zersetzbarkeit des Eichengerbstoffes, auf die Neubauer und A. aufmerksam machten, stellte ich folgende Versuche an.

$^1/_4$ Liter eines Eichenrindendecoctes, von dem 10 C.C. zur Fällung 0,7 C.C. einer Bleiacetatlösung bedurften, wurde durch 17,5 C.C. der Bleilösung gefällt. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit 100 C.C. Wasser, Zerlegen durch Hydrothion, Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelbleies mit Wasser und dann mit Alkohol, so lange diese noch gefärbt abliefen, wurde eingedampft, auf $^1/_4$ Liter gebracht und mit derselben Bleiacetatlösung gefällt. Jetzt genügten auf je 10 C.C. 0,2 C.C. Bleilösung, mithin für die ganze Menge 5 C.C. Das Verhältniss von früher zu jetzt stellt sich also wie 3,5 : 1.

Dieser colossale Unterschied ist theils durch den Verlust an Gerbstoff bedingt, den die Löslichkeit des Bleioxydsalzes hervorruft, theils zurückzuführen auf die Veränderung des Bleisalzes und des Gerbstoffes selbst durch atmosphärische Luft, die Wärme, vielleicht auch des Schwefelwasserstoffes und der Abscheidung des Zuckers bei der Bleifällung.

Fernere Versuche geben, wenn auch nur geringe Anhaltepunkte für die Grösse der Wirkungen einiger der fraglichen Agentien.

Um auf die Einwirkung der Luft zu prüfen wählte ich die Gerbstoffbestimmung mit Leim, konnte diesen aber leider

nicht rein anwenden, da die mit ihm versetzten Decocte trübe filtriren und die Endreaction nur unsicher zu finden ist. Besser gelingt dieses mit einem Zusatze von Chlorammonium nach der von Schulze*) empfohlenen und von Salzer**) modificirten Methode.

20 g. Eichenrindendecoct + 2 g. Chlorammonium brauchten 21 C.C. Leimlösung (1 g. Leim bei 110° C. getrocknet zu 100 C.C. Flüssigkeit), nach dem Eindampfen, Wiederauflösen und Verdünnen auf das frühere Volumen aber nur noch 19 C.C. zur Fällung.

Zu einem Parallelversuche mit Bleiacetat bedurften 20 C.C des Decoctes 1,4 C.C. und nach dem Eintrocknen und Lösen 1,2 C.C. Bleilösung.

Nach der Fällung mit Leim hatte also der Gerbstoff $^1/_2$, nach der mit Bleiacetat $^1/_7$ seines Wirkungswerthes eingebüsst. Für den ersten Fall stellt sich das Verhältniss wie etwa 1 : 0,90, wenn man den in der Flüssigkeit enthaltenen, unveränderten Gerbstoff = 1 setzt, für den zweiten wie 1 : 0,86, was wenig auffallend erscheint, wenn man an die beobachteten Umstände denkt, unter denen sich Bleisalze verschiedenster Zusammensetzung bilden.

Hierbei liess sich noch beobachten, dass wenn z. B. 1,4 C. C. Bleiacetat erforderlich waren, etwa 1 C. C. oder 1,1 C. C. den Gerbstoff schon so weit gefällt hatten, dass die Flüssigkeit farblos filtrirte und die folgenden Zusätze nur noch schwache Trübung verursachten, diese aber erst durch 0,4 C. C. oder 0,3 C. C. Bleiacetat beseitigt werden konnten.

Der Grund dafür scheint mir darin zu liegen, dass die freiwerdende Essigsäure einen Theil gerbsauren Bleies gelöst hält, oder dass ein saures essigsaures Salz in Lösung blieb und durch Hinzufügen von neutralem ein weniger saures Salz entsteht, das dann wieder theilweise als gerbsaure Verbindung fällt.

---

*) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 182. p. 155.

**) Zeitschr. f. analyt. Ch. 1868. Bd. 7. p. 70.

Dass aber auch schon das Erwärmen dem Gerbstoffe schädlich werden kann, geht daraus hervor, dass das Decoct, von dem 20 C.C. zur Fällung 21 C.C. Leim brauchten, nach dem Versetzen mit bem dreifachen Volumen Alkohol von 95⁰, beim Abdestilliren dieses im Vacuum bis auf das frühere Volumen auf je 20 C.C. nur noch 20 C.C. Leim zur Fällung brauchte.

20 C.C. der Lösung wurden durch 1,4 C.C. Bleiacetat gefällt, aber nach der Behandlung mit Alkohol schon durch 1,1 C.C.

Für den ersten Fall stellt sich das Verhältniss wie 1 : 0,95, für den zweiten ungefähr wie 1 : 0,78.

Die Befürchtung, dass auch das Chlorammonium von nachtheiligem Einflusse sein kann, erweist sich dadurch als begründet, dass, während 20 C. C. Eichendecoct durch 20 C.C. Leim mit 2 g. Chlorammonium gefällt wurden, diese bei Gegenwart von 6 g. 21,2 Leimlösung bedurften.

Um endlich die Einwirkung des Hydrothions kennen zu lernen, wurde eine gewisse Quantität der Gerbstofflösung direct durch Fällung mit Bleiacetat bestimmt, von 2 eben so grossen Quantitäten wurde eine mit Hydrothiongas behandelt, dann beide in gleich grossen Schalen im Dampfbade erwärmt, bis der Geruch verschwunden war, worauf auf das frühere Volumen verdünnt und mit Bleiacetat geprüft wurde. Während die erste der Proben auf je 20 C.C. 1,4 C.C. Bleiacetat brauchte, verwandten die beiden anderen je 1,2 C.C.

Demnach war der Schwefelwasserstoff ohne bedeutenden Einfluss auf den Gerbstoff gewesen.

Selbst bei längerem Stehen eines Eichenrindendecoctes bei gewöhnlicher Temperatur wird der Gerbstoff zersetzt, was wahrscheinlich dem als Ferment wirkenden stickstoffhaltigen Gemengtheile zuzuschreiben ist, da unreiner Gerbstoff sich leichter spaltet, als gereinigter.

Nachdem sich die Niederschläge mit Metallsalzen und Cinchoninsulfat zu den Gerbstoffbestimmungen durch ihre Zersetzbarkeit und Löslichkeit als untauglich erwiesen hatten,

stellte ich einige Titrirversuche zur Prüfung der Brauchbarkeit der Schulze-Salzer'schen Leimfällung an.

Als willkürliche Grundlage für die Bestimmung nahm ich eine Lösung von Tannin in concentrirter Salmiaklösung in der Weise an, dass ich nach Abzug der bei 110° C. schwindenden Feuchtigkeit eine Lösung von 1 Th. Tannin zu 100 Th. Flüssigkeit erhielt.

In derselben Weise verfuhr ich mit dem Weidengerbstoffe M. und L. und mit dem aus der Darstellung mit Bleisalz.

Mit diesen Flüssigkeiten und nachdem ich sie mit dem doppelten und zweifachen Volumen Wassers verdünnt hatte, titrirte ich die Leimlösung.

Es ergab sich auch diese Bestimmungsmethode als unbrauchbar, denn die Verdünnungen der Lösungen standen in keinem geraden Verhältnisse zu den Verbrauchsmengen an Fällungsmittel.

Als Parallelversuch zu einem früheren mit Eichengerbstoff titrirte ich mit dem verdünnten syrupösen und mit einer Lösung des erst eingetrockneten Körpers L. und fand die Verbrauchsquantitäten Leim im Verhältniss von 3 : 2.

Ferner liess sich feststellen, dass stets frische Leimlösungen verwandt werden müssen.

Durch Aether extrahirbare Producte von den Darstellungen und Spaltungen der Gerbstoffe.

Zum Studium dieser Substanzen mussten ihre Salze dargestellt und analysirt werden, was leider die kleine Ausbeute nur theilweise gestattete.

Von der Aetherausschüttlung des Eichengerbstoffes wurde ersterer zum grössten Theile abdestillirt. Hierbei fand Ausscheidung gelber, krystallinischer Partikeln an den Wandungen der Retorte statt. Von diesen wurde die Flüssigkeit in eine Porcellanschale abgegossen und verdunstet, die gelbe Substanz aber durch Lösen in Wasser und Auskrystallisiren gewonnen. Sie löst sich in Wasser schwer auf, reducirt kochende alkalische Kupferoxydlösung, Silbernitrat schon in

der Kälte, giebt mit Eisenchlorid grüne Färbung und fällt in heisser alkalischer Lösung Bleiacetat gelb flockig.

Wenn sich von vornherein in diesem Körper auch Ellagsäure vermuthen liess, so stimmt er namentlich in der Eisenreaction mit dieser nicht überein.

Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wurde in Wasser aufgenommen, durch Thierkohle entfärbt und im Vacuum verdunstet.

In gleicher Weise wurde mit den Aetherausschüttlungen der Zersetzungsproducte der Gerbstoffe verfahren.

Das Product ist von gelblicher Farbe, erhitzt rothbraun werdend. Es wird an der Luft feucht und röthet sich dabei. Bei 110—115° C. zerfliesst es, wird braun und nach dem Erkalten schmierig. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich, es reducirt Gold- und Silbersalz. Eisenchlorid giebt dunkelblaue, Aetzalkalien rasch braunwerdende Färbung, Kupferoxydsalze werden kochend reducirt.

Zwischen 2 Uhrgläsern auf 110—115° erhitzt sublimirt es theilweise und das Sublimat reducirt Gold- und Silbersalze, färbt Eisensulfat blau, wird mit Alkalien dunkel und reducirt alkalische Kupferoxydlösung. Mit Kalkmilch zeigt sich an der Berührungsstelle ein rasch verschwindender violettrother Streif.

Hiernach scheint mir Pyrogallussäure vorgelegen zu haben und aus dieser, wie aus den qualitativen Reactionen lässt sich zurückschliessen, dass der vorhin erhaltene Körper ein gallussäureartiger oder ein Hydrat der Gallussäure gewesen sei.

Aus der wässrigen Lösung wurde die Substanz durch Bleiacetat gefällt und der fast rein weisse Niederschlag bei 110° C. getrocknet.

0,2405 g. gaben: 0,0397 C = 16,59 %. 0,0034 H = 1,41 % und 0,1599 PbO = 66,49 %.

0,2569 g. gaben: 0,0436 C = 16,93 %. 0,0028 H = 1,09 % und 0,1720 PbO = 66,95 %.

Mittel: 16,76 C. 1,25 H. 15,27 O und 66,72 PbO.

Das Material zur ersten Analyse war durch directes Ausschütteln, das zur zweiten aus den Spaltungsproducten

gewonnen. Die Formel $C^7H^6O^5$, $1\frac{1}{2}$ PbO erfordert 16,65 C, 1,19 H und 66,30 PbO.

Nimmt man an, dass das PbO ebensoviel H^2O vertritt, so wäre diese Substanz um $1\frac{1}{2}$ H^2O von der Gallussäure ($C^7H^6O^5$) verschieden und könnte als ein Hydrat derselben angesehen werden, deren Formel man auf $C^{14}H^{12}O^{10} \times 3\ H^2O$ verdoppeln müsste.

Auch aus den Rückständen der Aetherausschüttlungen des Weidengerbstoffes liessen sich nach der Reinigung durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und Chloroform Krystalle ausscheiden, die in den Reactionen mit denen aus dem Eichengerbstoff erhaltenen übereinstimmten. Auch hier lag vermuthlich die gallussäureartige Substanz vor, was wegen der geringen Menge des Materials durch Elementaranalysen nicht festgestellt werden konnte.

Bei gleicher Behandlung des Rückstandes aus der ätherischen Lösung vom Ulmengerbstoffe resultirte nach Behandlung mit Thierkohle und wiederholtes Ausschütteln mit Aether nur eine schmierige, auf Papier durchscheinende Flecken erzeugende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer und in Petroleumäther unlösliche Substanz. Diese bleibt auch bei erhöhter Temperatur unter Dunkelwerden schmierig.

Die Reactionen mit Metallsalzen, Alkalien etc. liessen auf keinen bekannten Körper schliessen.

Beim näheren Eingehen auf die Constitution der Gerbsäuren wirft Hlasiwetz*) die Frage ein, ob sie auch wirklich Glycoside seien. Die Thatsache, dass sie wie diese Zucker liefern, scheint ihm allein zur Bejahung der Frage nicht auszureichen, denn nichts beweise, dass der Zucker in ihnen schon so präformirt oder so vorbereitet war, wie in den ächten Glycosiden, die wie der aus ihnen abgespaltene Zucker zum Theil krystallinisch, während die Gerbsäuren alle amorph sind. Ferner spalten die Gerbstoffe sich nicht so

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 143. p. 292. (1867.)

schnell wie die ächten Glycoside und es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien dazu, um sie zu zerlegen, was wiederum auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein kann. Hlasiwetz vermuthet, dass parallel den eigentlichen Glycosiden, welche Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, zu denen die Gerbsäuren gehören würden, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen, voraussichtlich amorph sein, bei Behandlung mit Säuren und Alkalien aber gleichfalls Zucker geben müssten. Der Beweis hierfür könnte auf analytischem Wege allerdings nicht gegeben werden, weil bei der veränderlichen Natur der abgespaltenen Kohlenhydrate auch deren Veränderung sofort mit erfolgen müsste.

Was das Abspalten der fraglichen Kohlenhydrate aus den mir vorliegenden Gerbstoffen anlangt, so geht dieses durchaus nicht so schwer von Statten, dass ich darin einen Unterschied zwischen den wirklichen Glycosiden sehen kann, da ja schon beim einfachen Eindampfen der wässrigen Lösung ein Zerfallen in Farbstoff und Zucker stattfindet. Letzteres scheint mir schon dafür zu sprechen, dass der Zuckercomplex präformirt in der Verbindung vorhanden sei. Dass die Gerbstoffe und der aus ihnen abgespaltene Zucker nicht krystallinisch sind, widerspricht der allgemeinen Auffassung von den Glycosiden keineswegs, und so wahrscheinlich es ist, dass in den Gerbstoffen nur Glycose liefernde Stoffe vorkommen, so ist doch auch das zu berücksichtigen, dass der abgespaltene Zucker bisher nicht völlig rein und darum nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Es kann aber auch die amorphe Eigenschaft der Gerbstoffe durch das zweite Spaltungsproduct, den amorphen Farbstoff wie beim Tannin in der Amorphie der vorhandenen Polygallussäure bedingt sein. Auch dass die meisten Gerbstoffe als Spaltungsproduct, wenn auch oft nur in kleiner Menge, Glieder der sogenannten aromatischen Reihe geben, würde auf den allgemeinen Charakter der Glycoside passen, selbst wenn dieses Spaltungsproduct

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. 1873. Bd. 170. p. 43.

erst secundär aus dem Gerbstoffe, z. B. dem Farbstoffe durch Schmelzen mit Kalihydrat entsteht. Es würden dann die Gerbstoffe allerdings erst in zweiter Reihe in Beziehung zu der aromatischen Gruppe treten.

Andererseits aber ist durch Schiff*) für den reinen, d. h. zuckerfreien Galläpfelgerbstoff evident nachgewiesen worden, dass er Digallussäure sei und es ist darum eben nicht ganz unwahrscheinlich, dass auch die Spaltungsproducte anderer Gerbstoffe zu diesen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Gallussäure zur Digallussäure, die Schiff „Gerbsäure" zu nennen vorschlägt, während die Bezeichnung „Tannin" für das Glycosid beizubehalten sei. Aber erst dann kann diese Frage als zur Entscheidung reif erachtet werden, wenn es gelingt, die übrigen Gerbstoffe ebenso aus ihren Zersetzungsproducten zuckerfrei darzustellen, wie es bereits für die „Gerbsäure" Schiff's gelang.

Beim Rückblick auf diese Arbeit sieht man als ein Spaltungsproduct des aus Eichen- und Weidenrinde abgeschiedenen Gerbstoffgemenges, das Gallussäurehydrat sowohl, wie die Pyrogallussäure auftreten. Sie veranlassen zu der Annahme, dass dem Rindengerbstoffe Tannin beigemengt sei, welcher der beiden Quellen er auch entstamme und dass dieses in den Rinden präformirt vorkomme, während es der Ulmenrinde fast fehlt. Hierdurch rechtfertigt sich die Voraussetzung, dass sich in den pathologischen Gebilden der Eichen und auch wohl der Weiden, deren Untersuchungen uns noch fehlen, das Tannin nur als Secret ansammle und nicht erst durch besondere eigenthümliche Vorgänge entstehe. Hierfür und für einige andere Punkte meiner Arbeit finde ich auch in der kürzlich erschienenen Arbeit von Oser**) eine Bestätigung. Oser sagt, dass der Eichenrindengerbstoff nur Spuren von Tannin enthält, ein Glycosid ist und durch Spal-

---

*) Annal. d. Ch. u. Pharm. 1873. Bd. 170. p. 43.

**) Die Originalarbeit (Wien. Anz. 1875. p. 139) war mir leider nicht zugänglich und ich entnehme diese Notiz einem kurzen Excerpte des Chem. Centralblattes 1875. No. 33. p. 517.

tung mit verdünnter Schwefelsäure einen gährungsfähigen Zucker giebt.

Leider gebieten wir aber über keine Trennungsmethode beider Gerbstoffe und ein Versuch, den ich auf die schnelle Zersetzlichkeit des Eichenrindengerbstoffes durch die Luft basirte, missglückte vollständig.

Hierbei gelang es mir aber aus dem Dialysate des Endproductes einen vollständig weissen krystallisirten Körper zu gewinnen. Dieser stimmte in seinen geprüften Eigenschaften unzweifelhaft mit dem von Braconnot*) entdeckten, von Dessaigne**) untersuchten und Quercit benannten Körper überein. Braconnot fand ihn in den Früchten von Quercus racemosa und sessiliflora und hielt ihn anfangs für Milchzucker, wahrscheinlich wegen der diesem zukommenden Eigenschaften zwischen den Zähnen zu knirschen und wenig süss zu schmecken. Er schrieb dieser Zuckerart eine bedeutende physiologische Rolle beim Keimungsprocesse der Pflanzen zu.

Was nun den von mir in der Rinde gefundenen Zucker anlangt, so habe ich ihn erst, während sich diese Arbeit bereits im Drucke befand, dargestellt und mich desshalb nur mit einigen qualitativen Reactionen, die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes mir vorbehaltend, begnügen müssen.

Wie der Quercit, schmeckt auch mein Präparat wenig süss und knirscht zwischen den Zähnen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, schmilzt bei 235 bis 237° C. und bräunt sich bei dieser Temperatur ein wenig. Aber weder habe ich dabei eine Sublimation dieses Körpers noch bei einem Gegenversuche die des Quercits, wie Dessaigne sie angiebt, beobachten können. Aus alkalischer Kupferoxydlösung tritt nach langem Kochen kaum merkliche Reduction

---

*) Im Auszuge im chem.-pharm. Cent.-Bl. 1850. p. 92 aus Ann. de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. XXVII. p. 392—401.

**) Im Auszuge im chem.-pharm. Cent.-Bl. 1851. p. 746 u. d. Annal. d. Ch. u. Pharm. 1852. Bd. LXXXI. p. 103 aus Comptes rend. T. XXXIII. p. 308—310.

ein und die Lösung der Substanz giebt mit ammoniakalischem Bleiessig reichlichen weissen Niederschlag.

Bei der Untersuchung einiger orientalischer Mannasorten macht auch Ludwig*) auf einen, in aneinandergereihten und aufeinandergeschichteten Tafeln krystallisirenden Körper aufmerksam, den er in sehr geringer Menge aus der Manna quercina, welche aus den Blättern von Quercus Vallonia Kotschy austritt, gewann. Die Unlöslichkeit in Weingeist und der Geschmack liessen ihn vermuthen, dass dieser fragliche Stoff Quercit sei.

Flückiger,**) der eine Eichenmanna aus Kurdistan untersuchte, thut keiner ähnlichen Substanz Erwähnung.

Für die quantitative Gerbstoffbestimmung der Rinden geht aus vorliegender Arbeit hervor, dass sich die Metallsalz- wie die Cinchoninfällungen zu diesem Zwecke nicht mit Sicherheit verwenden lassen. Der einzige Weg, um approximativ den Werth einer Gerbrinde festzustellen, wäre der, dass man diesen Bestimmungen den Gehalt an gerbender Substanz einer als anerkannt technisch guten Rinde zu Grunde legte. Man hätte dann, wie aus Vorausgehendem erhellt, Rücksicht zu nehmen auf die Temperatur, bei der die Fällungen stets geschehen müssen und auf die Concentrationen der Lösungen. Diese wären für die Rindenextracte durch Trockenbestimmungen festzustellen, worauf dann Verdünnen vor den Fällungen zu erfolgen hätte.

Ueber das Vorkommen von Benzohelicin in der Weidenrinde.

Die krystallinische Substanz, deren ich bei der Darstellung des Weidengerbstoffes in der vorhergehenden Arbeit Erwähnung that und die sich nach etwa 2 Wochen langem Stehenlassen der syrupösen Weidengerbstofflösung in weissen, lappig zusammenhängenden Massen, in Formen verfilzter

*) Arch. d. Pharm. 1870. 2. R. Bd. 143. p. 32.
**) Arch. d. Pharm. 1872. 2. R. Bd. 150. p. 159.

Pilzbildungen ausgeschieden hatte, wurde durch grobes Glaspulver von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen, in heissem Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und auskrystallisirt. Sie ist vollständig weiss, sehr voluminös, geruchlos und von bitterem Geschmacke.

Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol löslich. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral, kocht man sie einige Zeit, so bildet sich eine schleimige Masse und aus dieser scheiden sich erst nach langem Stehen wieder Krytalle aus. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten glasig erstarrt, weiter erhitzt sich bräunt und schwärzt, unter gleichzeitiger Entwicklung säuerlichen Theergeruches. Mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gekocht, bildet sich Pikrinsäure und Oxalsäure, während gewöhnliche, wie auch rauchende Salpetersäure bei kalter Behandlung keine auffälligen Reactionen geben. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf und beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser entwickelt sich deutlicher Geruch nach salicyliger Säure. Erhitzt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in einer flachen Schale, so sieht man an den Rändern rasch vorübergehende Röthung eintreten und die Lösung reducirt Fehling'sche Flüssigkeit, was eine wässrige Lösung der Substanz nicht thut. Lässt man die schwefelsaure Auflösung einige Zeit stehen, so färbt sie sich hellrosa, reducirt saures chromsaures Kali und giebt den Geruch der salicyligen Säure. Die farblose Lösung in concentrirter Salzsäure wird beim Kochen bräunlich gelb, giebt den Geruch nach salicyliger Säure und scheidet beim Erkalten Krystalle aus. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt die wässrige Lösung nicht, Fröhde's Reagens, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxydul und Pikrinsäure geben keine augenscheinliche Reaction. Die Substanz ist aschenfrei und enthält keinen Stickstoff. Bei 110° C. getrocknet verliert sie nicht an Gewicht.

0,2636 g. Substanz gaben:

0,5935 g. CO^2 = 0,1619 C = 61,42 %.
0,1536 „ H^2O = 0,0171 H = 6,49 %.

0,2648 g. Substanz gaben:

0,5915 g. CO^2 = 0,1613 C = 60,91 %.
0,1429 „ H^2O = 0,0159 H = 6,00 %.

Bei einer zweiten Darstellung aus derselben Menge Materials schied sich diese krystallinische Substanz nicht wie vorhin aus. Als aber der Gerbstoff der Dialyse unterworfen wurde, gab das Dialysat reichliche Mengen des fraglichen Körpers.

Nach den oben angeführten Reactionen stimmt diese Substanz mit dem Benzohelicin Piria's*) überein, das er aus dem Populin durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. gewann.

Piria fand das Benzohelicin aus 61,80 C, 5,23 H und 32,97 O bestehend. Aus diesen Zahlen berechnete er die Formel: $C^{40}H^{20}O^{16}$, die 61,86 C, 5,15 H und 32,99 O erfordert.

Das Mittel aus meinen Analysen ergiebt 61,16 C, 6,24 H und 32,60 O.

„Nach der Spaltung", sagt Piria**), „welche das Benzohelicin bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien erleidet und der Natur der hierbei auftretenden Zersetzungsproducte muss seine Constitution der des Populins analog sein. Seine Zusammensetzung erklärt die Spaltung:

$C^{40}H^{20}O^{16} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} \quad C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}$***)

Benzohelicin — Benzoësäure Salicylwasserstoff Traubenzucker.

Das Benzohelicin enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als das Populin."

Das gewonnene Benzohelicin kochte ich mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) 2 Stunden lang im Kolben mit Verticalrohr und schüttelte es nach dem Erkalten wiederholt mit Chloro-

*) Annal. d. Ch. und Pharm. 1852. Bd. 81. p. 245 u. 1855. Bd. 96. p. 375 im Auszuge aus Il nuovo Cimento.

**) Annal. d. Ch. und Pharm. 1855. Bd. 96. p. 380.

***) C = 6, O = 8,

form aus, nach dessen Abdestilliren der Rückstand, in wenig heissen Wassers aufgenommen, nach etwa 24 Stunden reichliche Krystalle ausgeschieden hatte. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwammen ölige Tropfen, aus denen sich nach ihrem langsamen Verschwinden gleichfalls die vorerwähnten Krystalle bildeten, nebenbei aber auch ein in Wasser unlösliches braunes Harz ausschied.

Dieses Harz giebt mit Schwefelsäure anfangs blutrothe bald braunroth werdende Färbung. In verdünnter Natronlauge löste es sich auf, wurde aber durch Säuren aus dieser Lösung gallertig und flockig gefällt. In Weingeist war es theilweise löslich, daraus durch Wasser wieder fällbar, welches es ebenso aus der ätherischen und essigsauren Lösung fällt.

Nach diesen Eigenschaften scheint es unreines Saliretin gewesen zu sein, welches sich wohl aus dem Populin, nach Piria aber nicht aus dem Benzohelicin bildet. Mir schien demnach mein Benzohelicin entweder mit Populin verunreinigt gewesen zu sein, wogegen das Verhalten zu Schwefelsäure und Fröhde's Reagens sprach, oder Piria hat diesen in geringer Menge auftretenden Körper vielleicht für eine Verunreinigung haltend, bei seiner Arbeit unberücksichtigt gelassen.

Das krystallisirte Spaltungsproduct ist in Wasser, namentlich heissem, löslich, leichter löst es sich in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirte sauer, was die alkoholische Lösung nicht that. Beim Schmelzen der Krystalle auf wenig Wasser bildeten sich ölige Tropfen, aus denen sich erst in 2 Tagen wieder Krystalle bildeten. Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz gaben keine Reaction. Kalte concentrirte Schwefelsäure löste farblos, heisse dagegen färbte die Krystalle zuerst gelb und löste sie dann farblos auf. Bei 145° — 160° C. sublimiren die Krystalle.

Lässt man das Chloroform, das man nach der Spaltung des Benzohelicins zum Ausschütteln benutzte, freiwillig verdunsten, so entwickelt sich sehr deutlicher Geruch nach salicyliger Säure.

Mit Natronlauge neutralisirt, reducirt die salzsaure Flüssigkeit von der Spaltung Fehling'sche Lösung.

Bei 110° C. verlor das krystallisirte Spaltungsproduct 1,8 % Wasser, es schmilzt bei dieser Temperatur und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

0,4255 g. der getrockneten Substanz gaben:

1,1546 g. CO^2 = 0,3149 C = 74,01 %.
0,2399 „ H^2O = 0,0267 H = 6,27 %.

Es stimmt hier allerdings nur der Kohlenstoffgehalt mit dem der Formel für Benzoësäure-Anhydrid überein, die $C^{11} H^{10} O^3$ 74,33 C, 4,42 H und 21,24 O erfordert. Es sprechen aber einige Eigenschaften, die spitzen Rhomben oder schiefen rhombischen Säulen, das lange Flüssigbleiben nach dem Schmelzen auf Wasser und das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Lackmuspapier, dafür, dass diese Substanz nichts anderes als Benzoësäure-Anhydrid sei. Wenn nun hiegegen auch der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt sprechen, so dürfte dieses wohl darauf zurückzuführen sein, dass bei der langen Berührung mit Wasser während des Auskrystallisirens ein Theil des Anhydrids in Benzoësäure übergegangen war, oder die Temperatur beim Trocknen nicht ausreichte, um dem Anhydrid das anhaftende Wasser ganz zu entziehen.

Vermuthlich enthielten auch die Nebenproducte von der Gerbstoffbestimmung noch Benzohelicin und es war wahrscheinlich durch directes Auskochen dieser mit Salzsäure und Ausschütteln mit Chloroform zu demselben Spaltungsproducte, dem Benzoësäure-Anhydrid zu gelangen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, nur konnten die Krystalle durch Behandlung mit Thierkohle nicht ganz farblos erhalten werden und war in Folge von Verunreinigungen der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden.

Die Empfindlichkeit des sulfomolybdänsauren Ammoniums als Reagens auf Morphin, nebst einigen Bemerkungen über dasselbe.

Von J. B. Nagelvoort in Tjilatjap (Holländisch-Ostindien).*)

Vor einiger Zeit wurde ich um ein Gutachten in einer angeblichen Vergiftung durch eine zu grosse Dosis Morphin ersucht, die pulverweise einem jungen Kinde gereicht sein sollte. Es handelte sich nun nicht darum, eine eigentliche quantitative oder qualitative Morphinbestimmung zu geben, sondern zu entscheiden, in welchen Grenzen eine geringe Dosis Morphin in einem Gemenge zu bestimmen ist. In dem eben erwähnten Falle war alle drei Stunden ein Pulver verordnet und wurden mir 7 von den 8 Pulvern, die ausgegeben waren, überliefert. Nach dem Gebrauche eines Pulvers soll ein langer, beunruhigender Schlaf eingetreten sein. Nachdem der gewöhnliche Gang von Otto und Stas zur Auffindung von Alkaloïden ohne Resultat auf ein Pulver angewandt war, wurden 3 Pulver vereinigt und kaum die schwach rosenrothe Farbe an dem für die Erkennung des reducirten Jods benutzten Chloroform wahrgenommen. Wohl eine Andeutung dafür, dass die Dosis Morphin auf die 3 Pulver vertheilt, weniger als 1 Mg. betrug. Dabei schied sich bei absichtlich darauf gerichtetem Verfahren kein einziger Krystall aus, während ich aus einem eigens gemachten Gemenge aus $^1/_{16}$ g. Morphin 5 grosse Krystallisationen erhielt.

Letal war somit die in den 8 Pulvern verordnete Quantität Morphin wohl nicht. Nach Husemann sind 1—4 Mg. bei Kindern erlaubt. Es kann jedoch der Fall vorkommen, dass nicht so viel Material übrig bleibt, als im vorliegenden Falle, oder dass das Morphin vollkommen dem Nachweis entgeht.

In Hinsicht auf die Reactionen des Morphin fand ich in eigens angestellten Versuchen in wässriger Lösung 0,045 Mg. Morphin mit Jodsäure und Chloroform wieder, wo-

*) Nach einem Separatabdruck aus der O. J. Tijdschr., mitgetheilt von Th. Husemann.

bei sich die Angabe bestätigte, dass diese Reaction bis auf 0,001 anwendbar ist; jedoch ist die Erkennung bei diesem Grade der Verdünnung schwierig, obschon die Reaction nicht viel deutlicher bei 0,0005 eintritt. Vielleicht ist hierbei die Aussentemperatur von Einfluss. Etwa in den nämlichen Gränzen liegt die als sehr empfindlich beschriebene Reaction von A. Husemann. Bei Anwendung von 0,00075 g. Morphin erhielt ich durch Zusatz von Salpetersäure zu der schwefelsauren Lösung eine hellorangerothe Färbung. Unter günstigen Umständen kann freilich noch die Verdünnung bis zu 0,00001 fortgesetzt werden. Beide Reactionen lassen sich übrigens nur bekanntlich an reinem Material anwenden und stehen in dieser Beziehung dem zum unmittelbaren Nachweise von Morphin in einzelnen Arzneiformen, z. B. in Pulvern indicirten Verfahren von Scheider, Morphin mittelst Schwefelsäure und Zucker nachzuweisen, nach. Die Reaction zeigt etwa die nemliche Empfindlichkeit. Man soll dabei Rohrzucker verwenden, doch giebt dabei auch Milchzucker ein roth gefärbtes Gemenge, obschon in viel geringerem Grade. In hohem Maasse werden alle drei Reactionen jedoch durch das von Buckingham angegebene sulfomolybdänsaure Ammoniak, bekanntlich eine Modification des Fröhde'schen Reagens auf Morphin, übertroffen. Ich entlehne den Angaben von J. A. Buckhingham über dieses Reagens Folgendes: „Ausser der prächtig blauen Farbe, welche Ammoniumsulfomolybdänat mit Morphin giebt, liefert das Reagens auch noch mit andern organischen Verbindungen characteristische Reactionen. Hierbei muss übrigens bemerkt werden, dass wenn man die Probeflüssigkeit mit den Verbindungen eine Zeitlang stehen lässt, stets eine blaue Farbe auftritt und zwar der Concentration entsprechend mehr oder minder dunkel. Dies ist die Folge der Oxydation des molybdänsauren Salzes, welche an der Luft von selbst stattfindet und durch organische Stoffe gefördert wird. Man bereitet das Reagens durch Vermischen von 0,5 g. Ammoniumsulfomolybdänat mit 8 g. chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmung der milchartigen Lösung, bis dieselbe klar wird. Sie muss öfters frisch und immer

nur in geringen Mengen bereitet werden.“ Meine eigenen Erfahrungen über das Reagens fasse ich in Folgendem zusammen:

1) Bei Berührung von Morphin mit Ammonsulfomolybdänat sah ich stets die folgenden Farbenveränderungen am Reagens hervortreten: Purpurroth, violett, blau, schmutziggrün; darauf folgte Entfärbung.

2) Sonnenlicht ist auch bei Zersetzung des Reagens von grossem Einfluss. Auf der Receptirtafel wurde es in einigen Stunden blau, während ich es 2 Tage farblos aufbewahrte, wenn ich es gelegentlich nach dem Gebrauche in einem dunklen Kasten fortstellte. Zwei bei Lampenlicht bereitete und darauf unmittelbar in einen dunklen Raum gebrachte Quantitäten blieben sieben Tage farblos. Als ich sie dann dem Sonnenlichte aussetzte, trat die Reaction der Molybdänsäure schleunigst ein.

3) Es ist unnöthig, chemisch-reine Schwefelsäure zu nehmen. Zur Bereitung des Reagens ist sie auch brauchbar, wenn sie Spuren von stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält.

4) Es ist von Wichtigkeit zu wissen, dass das Reagens auch noch durch einen andern mir bisher unbekannt gebliebenen Grund unbrauchbar werden kann.

5) Zu starke Erwärmung bedingt gleichfalls Reduction.

Ich kenne die Abhandlung von Fröhde nicht aus dem Original, sondern nur aus den Mittheilungen darüber in A. und Th. Husemann's Pflanzenstoffen und weiss nicht, ob er über die Bereitung seines Reagens Genaueres angiebt und ob letztere der Vorschrift von Buckingham entspricht. Ich vermisse genauere Angaben darüber auch bei Otto und Dragendorff. Für meine Versuche liess ich zweifach molybdänsaures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur $1/2$ Stunde mit concentrirter Schwefelsäure stehen. Warm bereitete Lösung hat vor der kalt bereiteten nichts voraus. Im Durchschnitt verloren beide in 6 — 7 Std. ihre Wirkung auf Morphin. Die von mir benutzte concentrirte Schwefelsäure hatte ein spc. Gew. von 1,82 bei 28° C. und war nicht vollkommen frei

von Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. Ich erwähne dies im Hinblick auf die Worte von Dragendorff: Man muss hier durchaus einen Unterschied machen zwischen den Reactionen der möglichst reinen Säure und derjenigen, die noch kleinen Rückhalt von Oxydationsstufen des Stickstoffs zeigt. Manche der Farbenreactionen, welche für Alkaloïde beschrieben werden, können in der That nicht beobachtet werden, wenn die Schwefelsäure nicht ganz rein ist. Da ich gefunden hatte, Reagens durch Licht zersetzt wird, nahm ich die Proben in dass das einem dunklen Kasten vor.

Chinin. — Schwefelsaures Chinin wird mit hellgrüner Farbe aufgelöst, welche in $^1/_2$ Std. verschwindet, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Diese Erscheinung zeigt sich nach Dragendorff auch mit Fröhde's Reagens, dagegen giebt derselbe nicht an, dass die Lösung des Chininsalzes im Reagens binnen 24 Std. hellblau wird.

Strychnin und Atropin. — Diese Alkaloïde geben farblose und in 24 Std. sich nicht verändernde Lösungen mit Ammoniumsulfomolybdänat.

Santonin. — Dragendorff giebt an, dass dasselbe mit Fröhde's Reagens hellpurpurrothe, später in Dunkelblau übergehende Färbung gebe. Mit Buckingham's Reagens bekam ich stets ein negatives Resultat.

Veratrin. — Im Dunkeln mit dem Reagens behandelt, giebt Veratrin eine schmutzigbraune, schwierig zu bestimmende Farbe, welche durch Grau in Blau übergeht; nach 20 Std. ist die Flüssigkeit gelbgrün. Mit Fröhde's Reagens giebt nach Dragendorff Veratrin gelbgrüne, durch Dunkelbraun in Dunkelblau übergehende Farbenreaction.

Narkotin. — Die Reaction dieses Alkaloïdes, welches nach Dragendorff mit Fröhde's Reagens gelbgrüne Färbung erzeugt, ist schwach. Die sehr helle gelbgrüne Farbe hält selbst bei Anwendung verhältnissmässig grosser Mengen nur einige Minuten an; die Flüssigkeit wird dann farblos und bleibt dies 2—24 Std. lang.

Da Narkotin nach Fresenius sich in unerklärlicher Weise verschieden gegen Reagentien verhält, sei hier die

Bemerkung gestattet, dass Narkotin aus der Militairapotheke zu Tjilatjap sich genau so verhielt, wie es von Husemann und Gorup-Besanez angegeben ist. Es färbte sich mit der erwähnten concentrirten Schwefelsäure zunächst gelb, beim Erwärmen blutroth und bei der Temperatur, wo die Schwefelsäure zu verdampfen begann, violett. Bei einem andern Theile Narkotin, mit welchem die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung blieb, wurde die Lösung nach einigen Stunden farblos und blieb es auch nach 4 Tagen, während Dragendorff die gelbe Farbe in Himbeerroth sich verwandeln sah. R. Otto sagt in den Nachträgen zu den kleinen Werkchen seines Vaters, dass die Schwefelsäurelösung nur dann roth werde, wenn dieselbe Salpetersäure enthalte.

Morphin. — Bei Morphin ist die blaue Farbe nicht bleibend, sondern vorübergehend und stehen die Farbenerscheinungen, welche ich an derselben durch Ammonsulfomolybdänat hervortreten sah, in Uebereinstimmung mit der bei Husemann beschriebenen Reaction von Fröhde's Reagens; die prächtige von Purpur in Dunkelblau übergehende Färbung, welche einige Krystalle von salzsaurem Morphin unmittelbar entstehen liessen, war nach einigen Stunden verschwunden. Die Flüssigkeit blieb mindestens 2 mal 24 Std. farblos.

Von einem Morphinsalze habe ich mit dem neuen Reagens 0,00001 g. auf der Stelle nachgewiesen, wonach die Empfindlichkeit 10 mal grösser als die von Fröhde's Reagens ist. Hierzu zählte ich 4 mal die Zahl der Tropfen aus 25 Cc. Aqua destillata aus einer titrirten Bürette mit einem Erdmann'schen Schwimmer abgelesen. Es waren durchschnittlich 328 Tropfen darin enthalten. Aus 10 Ccm. zählte ich einmal 137, also für 25 nur unbedeutend mehr. Ich löste in 250 Ccm. das erste Mal 0,0017 g. salzsaures Morphin aus der Apotheke, das zweite Mal 0,01 in 250 Ccm., das dritte Mal 0,002 g. — 100 Ccm. entsprachen 312 Tropfen = 0,000001 Morphin. Hiervon liess ich aus derselben Abflussröhre der Bürette, woraus die 25 Ccm. entnommen waren, 1 Tr. auf ein Porzellanschälchen fallen und auf dem Wasser-

bade verdunsten, womit ich dann die Reaction anstellte. In einem Gemenge mit Milchzucker konnte ich 0,00003 entdecken. Wird das Reagens allein mit Milchzucker in Contact gebracht, so dauert es einige Minuten, ehe dasselbe blau wird. Um so rascher erfolgt die Veränderung mit Amylum Marantae Indicae, wobei die Stärkekörnchen blau werden, die Flüssigkeit farblos bleibt. Aehnlich verhält sich Kartoffel- und Manihotstärke.

Brucin. — Am Brucin, dem letzten Alkaloïd, an welchem ich das neue Reagens prüfte, bestätigte sich wiederum eine frühere Bemerkung, dass beim Stehenlassen der Untersuchungsflüssigkeit mit den zu prüfenden Substanzen die Blaufärbung nicht eben sehr rasch eintritt. Die Angabe von Buckingham, dass das Stehenlassen für einige Zeit die Beobachtung beeinträchtige, ist somit nicht richtig. Die ziegelrothe Farbe, welche man mit Brucin erhält, geht in ½ Std. in Gelb über; diese gelbe Farbe bleibt jedoch lange bestehen und verschwindet erst nach 24 Std. Dieselben Reactionen giebt ja auch Fröhde's Reagens.

Herbarium.

Von M. Stoelzl, d. Z. zu Lindau.

Da ein gutes Herbarium unerlässlich zum Studium der Botanik ist und das neue Gehilfenprüfungsreglement ein Herbarium vivum verlangt, so wird wohl jedem Pharmaceuten daran liegen, dasselbe mit gut kennbaren Exemplaren ausgestattet vorzulegen. Die Erhaltung der Naturfarbe stösst aber nicht selten, insbesondere bei den saftigen Sumpfpflanzen (Orchideae, Pinguicula etc.) auf Schwierigkeiten; während des sehr langsamen Austrocknens dieser schleimhaltigen Pflanzen tritt faulige Gährung ein und die schwarz gewordene Pflanze lässt sich nicht mehr unterscheiden. Versuche, diesen Nachtheil nach Möglichkeit zu heben, gelangen nach Wunsch durch Anwendung von Weingeist als Coagulans und Salicylsäure als bekannte fäulnisswidrige Substanz.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung aus Acidum salicylicum 0,5 in Spirit. 300,0 hergestellt, diese in einer Abdampfschale zum Kochen erhitzt, die ganze Pflanze langsam durchgezogen (ein längeres Darinliegenlassen entfärbte violette Blumen), dann ausgeschwenkt, zwischen Löschpapier abgedrückt und nun wie sonst sorgfältig eingelegt; — fleissiges Umlegen anfangs ist Bedingung.

Auf diese Art behandelte Pflanzen trockneten rasch und gaben durchgehends ein günstiges Resultat, deren eine kleine Anzahl folgt, welche sonst gewöhnlich schwarz zu werden pflegen, sich so aber trefflich hielten:

Orchis morio	Rhinantus Alectorolophus
„ militaris	Cephalanthera pallens
Syringa alba	„ ensifolia
Asperula odorata	Oenothera biennis
Pinguicula vulgaris	Verbascum Thapsus
Gymnadenia conopsea	Petasites alba
Salvia pratensis	Juglans regia

Pedicularis palustris.

Allerdings ist bekannt, dass man die Pflanzen in Weingeist oder heisses Wasser taucht, doch ist durch Zusatz von Salicylsäure eine Vervollkommnung des Verfahrens erreicht, wobei namentlich rothe und violette Farben sich vorzüglich lebhaft erhalten.

Diese Erfolge werden den botanisirenden Pharmaceuten mitgetheilt mit der Aufforderung, ähnliche Versuche anzustellen und günstige Resultate zu veröffentlichen.

---

*) Es ist sehr wünschenswerth, dass Versuche nach dieser Richtung gemacht werden. Die eingeschickten Proben sind von seltener Nettheit. Ein „schönes“ Herbar unterstützt freudiger das Kennenlernen der Pflanzenwelt, als dies unschön eingelegte Sammlungen thun. *L. Leiner.*

Kleine Notizen.

Von E. Dannenberg, Apotheker in Fulda.

Von den Seeschlangen der pharmaceutischen Literatur nehme ich zunächst zwei: Mel depuratum. Zur Reinigung des Honigs sind allerlei künstliche Mittel in Vorschlag gebracht, und so allgemein eingeführt, dass z. B. schon seit Jahren keiner meiner Gehülfen etwas vom Klären des Honigs ohne fremden Zusatz wusste. Und doch geht das ganz gut, ja vielleicht besser als bei Anwendung von Filtrirpapierfetzen, Gerbstoff, Kohle, Bolus und was dergleichen alle sein mag. Man bringt den Honig mit der Hälfte seines Gewichts Wasser zum Kochen, lässt je nach der Menge des Honigs eine Viertel- bis halbe Stunde kochen, schäumt unterdessen ab und giesst während des Kochens fünf- bis sechsmal, jedesmal so viel kaltes Wasser hinein, dass das Kochen etwa auf eine Viertel- bis halbe Minute unterbrochen wird; mehr nicht. Nach halb-, höchstens dreiviertelstündigem Kochen bringt man noch heiss auf einen Spitzbeutel u. s. w. Der Honig wird vollkommen klar und hält sich klar, wie mir eine jetzt über zwei Jahre alte Probe zeigt. Erwähnen muss ich freilich, dass ich stets nur deutschen Landhonig, niemals Cubahonig benutzt habe. —

Unguentum hydrargyri cinereum.

Die Quecksilbersalbe gelingt ganz gut und rasch, wenn man das Metall mit etwa einem Sechstel Adeps unter Zusatz von einem minimum Oleïn verreibt, auf ein Pfund Quecksilber etwa funfzehn bis zwanzig Gramm. Mit reinem, frischen, noch nicht ranzigem Fette lässt sich das Quecksilber gar nicht oder doch nur höchst schwierig tödten. Die alte Salbe, welche die Ph. germ. nehmen lässt, ist ranzig, dasselbe erreicht man mit Oleïn und hat dann nicht nöthig, eine Quantität Salbe, an welcher bereits Zeit und Arbeit hängt, zu diesem Zwecke zu verbrauchen.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

Dieses jetzt freilich weniger, als früher, gebrauchte Präparat macht sich sehr bequem und gut durch Schütteln in einem mit der Mischung von Quecksilber und Schwefel etwa halb gefüllten Glase. Die Methode ist schon vor langen Jahren einmal, wenn ich nicht irre, in Geigers Magazin, empfohlen worden, scheint aber vergessen, wesshalb ich sie neuerdings empfehlen möchte. Wesentlich ist zum Gelingen, dass der Schwefel vorher scharf getrocknet wird und selbstverständlich das Glas trocken ist. Bei anhaltendem Schütteln kann man ein Gemisch von etwa einem halben Pfunde in wenig über zwei Stunden fertig bringen. Grössere Menge auf einmal zu nehmen ist wegen des schwierigen Schüttelns und der Ermüdung wegen nicht rathsam. Beim Reiben im Mörser hat man von dem quecksilberhaltigen Staube zu leiden, oder muss die Mischung anfeuchten, wodurch die Verbindung verzögert wird.

Extractum Graminis.

Die Ph. germ. lässt das zur Mellago abgedampfte Extract wieder auflösen, filtriren und dann zum Extract abdampfen. Die Filtration ist kein Vergnügen. Wenn man den durch heisse Digestion (in der eingesetzten Zinnblase oder durch Einleiten von Dampf) erhaltenen Auszug der Wurzel einkocht, bis er etwa das anderthalbfache Gewicht der angewandten Wurzel hat, (was ohne Gefahr des Anbrennens in einem Zinnkessel recht gut geht), so tritt ein Punkt ein, wo sich die suspendirten trübenden Theile zu Flocken vereinigen. Man erkennt dies, indem man mit einem Schälchen Proben aus der kochenden Flüssigkeit nimmt und in einem Reagensglase gegen das Licht hält. Sobald die Flocken deutlich da sind, unterbricht man das Kochen und kann nun leicht durch einen Spitzbeutel, oder bei kleineren Mengen durch Papierfilter eine klare Lösung erhalten. Allerdings ist die Methode, wie Mohr sagen würde, subjectiv, d. h. die Erkennung des richtigen Zeitpunktes erfordert einige Uebung und Erfahrung, denn, wenn man das Kochen zu früh unterbricht, wird

die Flüssigkeit nicht klar, kocht man zu weit, ebensowenig, weil sich dann die Flocken wieder vertheilen. Hat man aber den richtigen Punkt getroffen, so löst sich später das Extract klar wie Honig auf, und auch als Mellago aufbewahrt, wie dies ja oft geschieht, bildet sich kein Bodensatz darin. Der durch die Flocken ausgeschiedene Niederschlag enthält, beiläufig gesagt, viel phosphorsauren Kalk, wenn die Wurzel im Frühjahr gesammelt war.

Aetheroleum Citri.

Dieses, wie auch Bergamottöl, setzen bekanntlich beim Aufbewahren einen weissen oder gelblichweissen harzartigen Bodensatz ab. Dieser Bodensatz erhält bei beiden Oelen, wenn nicht stets, so doch sehr häufig Blei, ein Umstand, den ich nirgends erwähnt gefunden habe, während das Kupfer im Cajeputöl allbekannt ist. Uebrigens ist dies keine Entdeckung von mir, sondern ich hörte es bereits von meinem verehrten, im Jahre 1846 verstorbenen Lehrer, Apotheker G. Buch in Bleckede. Aus einem entleerten Standgefässe lässt sich der Bodensatz mit Weingeist herausspülen, indem dieser ein eingelagertes Harz auflöst und sich dadurch bräunlich färbt. Durch Waschen mit Weingeist wird der Niederschlag weiss, pulverig, bleibt aber klebrig, welche Eigenschaft sich selbst durch Kochen mit Weingeist nicht entfernen lässt, auch nicht mit Aether. In mässig verdünnter Salpetersäure löst er sich mit gelber Farbe unter Zurücklassung harziger Flocken. Kochen mit kohlensaurem Natron giebt braune Lösung mit weissem Rückstande, der z. Th. zusammenballt und dadurch vollständige Einwirkung hindert. In Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, entsteht neben Schwefelblei eine saure Flüssigkeit die, mit Ammon neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, aber beim Kochen Reduction von Silber, mit essigsaurem Bleioxyd einen starken weissen, beim Erhitzen flockig werdenden, aber erst zusammenballenden, — mit Chlorbaryum einen schwachen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag giebt. Offen-

bar war mein Bleisalz noch nicht rein. Ich sammle mir von dem Bodensatze, um bei grösseren Mengen hoffentlich die Säure feststellen zu können. Vielleicht sind Jemandem grössere Mengen des Absatzes zugänglich, und möchte ich hiemit auf den Bleigehalt der genannten Oele (auch aetheroleum Aurantii dulc. gehört dahin) aufmerksam gemacht haben.

B. Monatsbericht.

Einige Reactionen von Chromsalzen.

Dass sowohl das Hydrat als auch die Salze des Chromoxyds in verschiedenen Modificationen, in einer grünen und einer violetten Form existiren, ist längst bekannt, dagegen wusste man kein Mittel, um diese Modificationen momentan und nach Belieben in einander überzuführen, denn die Umwandlung der grünen Salze in die rothen durch Salpetersäure erfordert eine mehr oder minder lange Zeit.

A. Etard hat nun gefunden, dass sowohl durch salpetrigsaures Kali, als auch durch Rhodankalium sich dieser Process rasch vollzieht, sowie dass das aus grünen Salzen durch Kalihydrat gefällte grüne Chromoxydhydrat sich in concentrirter Essigsäure mit violettrother Farbe löst. Umgekehrt werden die violetten Salzlösungen durch Arsensäure und deren Salze sofort grün, können aber dann nicht mehr durch salpetrigsaure Salze in die violette Form rückgebildet werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 258.*). Dr. *G. V.*

Maassanalytische Bestimmung der Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure ist nach Aug. Werncke vielfach Gegenstand titrimetrischer Methoden gewesen. Die älteste stammt wohl von Pisani, doch haben auch Andere besonders Rammelsberg sich mit der Bestimmung dieser Säuren auf maassanalytischem Wege beschäftigt. Ullik verzichtet, da alle seine Versuche eine sichere Methode aufzufinden erfolglos geblieben sind, auf eine directe und überhaupt quantitative Bestimmung der Molybdänsäure und sucht nur alle

andern Nebenbestandtheile zu ermitteln. Die Pisanische Methode, welche oxydimetrisch nach Reduction durch Zink und Salzsäure die Molybdänsäure mit Chamäleon titrirt, setzt die Annahme voraus, dass die Reduction Sesquioxyd liefere. Die Existenz eines Sesquioxyds des Molybdäns ist allerdings bewiesen, dagegen fragt es sich, ob das Endproduct der Reduction durch Zink ein constantes ist und wie genau die Bestimmung desselben durch Chamäleon-Titrirung ausfällt. Der Verfasser benutzte hierzu das gewöhnliche Ammoniaksalz, welches theoretisch 81,55 % Molybdänsäure enthält. Pisani und Rammelsberg reducirten die Molybdänsäure durch Zink und Salzsäure; statt dieser Säure wandte der Verfasser Schwefelsäure an, um alle Fehlerquellen der bei der Wiederoxydation etwa eintretenden Chlor-Entwicklung enthoben zu sein. Zur gleichmässigen Wasserstoffentwicklung wurde das Zink mit einem Stückchen Platinadraht in Berührung gebracht. Die stets eintretende Farbenänderung ging durch blau, grün, gelb, rothbraun nach olivengrün, dieses letztere ist ziemlich characteristisch und lässt den Endpunkt der Reaction leicht erkennen. Weitere Farbenveränderung trat auch nach mehreren Stunden nicht ein. Die reducirte Flüssigkeit wurde mit luftfreiem Wasser auf 100 C.C. verdünnt und zu jedem Titrir-Versuche aliquote Mengen abgewogen. Die Titrirung geht unter einer Reihe von Farbenveränderungen vor sich, wobei die Flüssigkeit immer heller wird, bis ein Tropfen Chamäleon-Ueberschuss mit Schärfe das Ende der Operation nachweist. Eine Schwierigkeit bei der Reduction ist, dass man deren Endpunkt durch eine chemische Reaction nicht nachweisen kann, doch trat bei allen Versuchen die oben erwähnte olivengrüne Färbung ein, welche weiteren Veränderungen nicht unterworfen ist. Dennoch lässt sich die Zeitdauer schwer bestimmen, weil sie durch Wärme, Verdünnungsgrad, Intensität der Wasserstoff-Entwicklung wesentlich alterirt wird. Obgleich schon nach 1 bis 2 Stunden der Farbe nach zu urtheilen die Reduction beendet war, führte sie Verfasser 4—5½ Stunden fort; es ergab sich aber, dass Titrirungen, welche bald nach Eintritt der olivengrünen Farbe ausgeführt wurden, gleiche Resultate als andere nach stundenlang fortgesetzter Reduction lieferten. Aus der verbrauchten Sauerstoffmenge bei der Wiederoxydation fand der Verfasser durchschnittlich 0,85 prc. zu wenig, das Sesquioxyd ist daher nicht erhalten worden, was nicht anders erklärt werden kann, als dass ein gewisser Theil der Molybdänsäure sich der Reduction entzieht. Berechnet man für die gefundenen Zahlen eine

Formel, so gelangt man zu der sehr complicirten $Mo^{12}O^{19}$ welche freilich dem Sesquioxyd sehr nahe steht. Man sieht daraus, dass die maassanalytische Methode nicht ganz so genaue Resultate liefert als Pisani und Rammelsberg angeben. Im Durchschnitt erhält man ein plus von etwa 0,4 %.

Bezüglich der weiteren Analysen der Ammoniakmolybdate des Verfassers verweisen wir auf die Abhandlung, müssen jedoch hervorheben, dass bei dem grossen Mangel genauer gewichtsanalytischer Molybdänsäure-Bestimmungs-Methoden die maassanalytische trotz ihrer immerhin geringen Fehler bis jetzt als die beste bezeichnet zu werden verdient, wenngleich auch sie nur unter günstigen Verhältnissen (namentlich für die molybdänsauren Alkalien) brauchbare Resultate zu liefern im Stande ist. (*Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrg. I. Heft.* Dr. *F.*

Trennung des Arsens von Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth und Quecksilber.

Prescott behandelte die Sulfite dieser Metalle zu wiederholtenmalen direct mit reiner NO^5 von 1,20 spec. Gew., dampfte bei mässigem Feuer zur Trockne ein und zog die rückständige Masse mit Wasser auf einem Wasserbade aus. Das Filtrat enthielt auch die kleinsten Mengen von As vollständig gelöst, während alle anderen Schwefelmetalle durch die NO^5 in unlösliche Oxyde übergeführt zurückbleiben.

Verf. trennte auf diese Weise obige Metalle von As in folgenden Verhältnissen:

$$1) \begin{cases} \text{As } 0{,}500 \text{ g.} \\ \text{Sb } 0{,}005 \text{ g.} \end{cases} \text{oder umgekehrt} \begin{cases} \text{As } 0{,}005 \text{ g.} \\ \text{Sb } 0{,}500 \text{ g.} \end{cases}$$

$$2) \begin{cases} \text{As } 0{,}500 \text{ g.} \\ \text{Sb } 0{,}001 \text{ g.} \end{cases} \text{oder umgekehrt} \begin{cases} \text{As } 0{,}001 \text{ g.} \\ \text{Sb } 0{,}500 \text{ g.} \end{cases}$$

u. s. f.

Bei der Trenung des CuS von AsS^3 durch NO^5 weicht das Verfahren in der Weise ab, dass die salpetersaure Lösung in einem Sandbade bei 300—400° C. eingedampft werden muss, damit schwarzes CuO im Rückstande bleibt, wodurch kein Verlust an As eintritt, weil AsO^3 keine Reductionsmittel vorfindet, um dann verflüchtigt zu werden.

Blei war auf diese Weise nicht von As zu trennen. (*The american Chemist. No. 62. August 1875. p. 41.*). *Bl.*

Prüfung der Alkalisalze auf Arsen.

Die im Handel vorkommenden rohen Salze der Alkalien enthalten sehr häufig Arsen in der Form arsensaurer Salze, deren Nachweis durch Schwefelwasserstoff bekanntlich ziemlich zeitraubend ist. Patrouillard empfiehlt daher, dieselben durch Kochen mit 4 Procent vom Gewicht des zu prüfenden Alkalisalzes Oxalsäure zunächst in arsenigsaure Verbindungen überzuführen und dann mit HSgas zu behandeln. Er zieht Oxalsäure als Reductionsmittel der schwefeligen Säure und dem unterschwefeligsauren Natron vor, weil die wässerige Lösung der ersteren, wenn überhaupt vorräthig, meist verdorben ist, und das zweite durch die stattfindende Schwefelausscheidung leicht Veranlassung zu Täuschungen giebt. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. p. 185. Septbr. 1875.*) Dr. *G. V.*

Trennung des Zinns von Antimon und Arsen.

Dr. Clemens Winkler theilt zunächst mehrere Versuche zur Fällung von antimonfreiem Zinn, besonders mittelst Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ammoniak, kohlensaurem Natron und Cyankalium mit, und empfiehlt dann folgende Methode:

Eine Legirung wird nach gehöriger Zerkleinerung in 4 Theilen Salzsäure, einem Theil Salpetersäure und 5 Theilen Wasser unter Zusatz von Weinsäure gelöst, diese Lösung muss vollkommen klar sein und sich ohne zu trüben verdünnen lassen.

Liegen Schwefelverbindungen vor, so löst man sie in Kali, leitet Chlor ein, versetzt mit Weinsäure und neutralisirt schliesslich mit Salzsäure. In beiden Fällen bringt man die Lösung in ein Becherglas, verdünnt auf 3—400 C.C., setzt soviel einer Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalte zu, dass der hinterher daraus gefällte kohlensaure Kalk etwa das 15fache des Zinngehaltes beträgt, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, fügt Cyankalium zu und versetzt dann die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschuss an kohlensaurem Kali, so dass der Kalk damit vollkommen ausgefällt wird. Nachdem man zum Sieden erhitzt und filtrirt hat, wobei man den Niederschlag möglichst im Becherglase zurückhält, und durch Aufkochen mit frischem Wasser nochmals auswäscht, löst man ihn in wenig concentrirter Salzsäure, setzt nochmals Weinsäure hinzu, neutralisirt wieder mit Kalicarbonat und fällt

zum zweiten Male mit Cyankalium. Nach abermaligem Kochen setzt man die Filtration durch das erste Filter fort, giebt dann dem Niederschlage nach einander, unter jedesmaligem Erhitzen zum Sieden, 3 frische Wasseraufgüsse und wäscht ihn schliesslich auf dem Filter vollkommen aus. Alles Arsen und Antimon befindet sich nun im Filtrat, Zinn und kohlensaurer Kalk im Niederschlag, den man trocknet und in einem Porzellantiegel heftig glüht. Den Rückstand befreit man durch Aufgiessen mit verdünnter Salpetersäure von allem Kalk, filtrirt das ungelöst bleibende Zinnoxyd ab, trocknet, glüht und wägt es.

Bei dem grossen Mangel an Trennungsmethoden von Zinn und Antimon ist dieses Verfahren gewiss sehr beachtenswerth.

Man gestatte jedoch dem Referenten zu bemerken, dass bei der massanalytischen Bestimmung dieser beiden Körper eine Trennung sehr gut umgangen werden kann, in sofern SnS^2 und SbS^3 in Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Weinsäure und Uebersättigung mit doppelt kohlensaurem Natron, eine directe jodometrische Bestimmung des Antimons, ungeachtet des Zinns (welches als Chlorid zugegen ist) zulassen. Wenn man nun andrerseits aus einem Theil der salzsauren Lösung durch Zink beide Metalle niederschlägt, so lässt sich aus dem Metallschwamm alles Zinn und Zink antimonfrei durch Salzsäure in Lösung bringen, so dass das entstandene Zinnchlorür direct nach Zusatz von Eisenchlorid mit Chamäleon titrirt werden kann. Auf diese Weise ist eine sehr einfache und genaue Bestimmung beider Metalle ermöglicht. (Vergleiche auch Fleischer's Titrirmethode als selbstständige Analyse). (*Zeitschrift für analytische Chemie 14. II, 156.*). Dr. *E. F.*

Die Verbrennungsröhre zu Elementaranalysen

modificirt Kayser so, dass er das eine Ende nicht spitz auszieht, sondern mit einem Kork verschliesst, in welchem sich eine ausgezogene Glasröhre befindet. Auf diese Weise kann bei einiger Vorsicht dieselbe Verbrennungsröhre mehrmals angewandt werden. (*Farm. Tidskr. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 262.*). *R.*

Zum Hochwasser der „Seine.“

Am 18. März d. J., als die brausenden Fluthen der hochangeschwollenen Seine die Bevölkerung von Paris mit Schrecken

erfüllten, machten Boussingault und Belgrand Beobachtungen über die Menge des in einem gewissen Zeitraum transportirten Wassers, sowie über seinen Gehalt an Salpetersäure und Ammoniak, und fanden dabei folgende Zahlen. Es passirten pro Secunde 1661, während des ganzen 18. März 143510400 Kubikmeter Seinewasser durch den Pont de la Tournelle. Jeder Kubikmeter enthielt 0,33 g. Ammoniak und 1,20 g. Salpetersäure, also jenes Tagesquantum die respectablen Mengen von 47358 Kilog. Ammoniak und 182,212 Kilog. Salpetersäure. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 347.*). Dr. *G. V.*

Quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille.

Nachdem W. Haarmann begonnen hatte, das von ihm mit F. Tiemann entdeckte Vanillin industriell zu verwerthen, kam es darauf an, einen sicheren Anhaltspunkt für die Werthbestimmung desselben zu finden. Da man aus der Identität des Geruchs und Geschmacks des Vanillins mit der natürlichen Vanille folgern durfte, dass dieses das einzige, in Betracht kommende aromatische Princip der Vanille sei, galt es also, das Vanillin quantitativ in der Vanille zu bestimmen. Der empirische Weg, zu versuchen, wie viel Vanillin bei Bereitung von Speisen eine bestimmte Menge Vanille nach Geschmack und Geruch ersetze, liess im Stiche. Geübte Practiker, wie Chocoladenfabrikanten, Conditoren und Parfümeure gaben die abweichendsten Zahlen an. Es blieb also nur übrig, auf strict wissenschaftlichem Wege die Aufgabe zu lösen. Verfasser fanden nach den verschiedensten Versuchen zuletzt folgende Methode geeignet.

30,0 — 50,0 Vanille feingeschnitten werden mit 1 — $1^1/_2$ Liter Aether 6 — 8 Stunden lang unter häufigem Schütteln in Berührung gelassen, dann abfiltrirt und noch zweimal mit wenigem Aether extrahirt, die Aetherauszüge vereinigt und auf 150 — 200 C.C. abdestillirt. Dann mit 200 C.C. eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und einer nahe zu gesättigten Natriumhydrosulfitlösung 10 — 20 Minuten kräftig geschüttelt.

Die wässrige Schicht enthält nun alles Vanillin (Aldehyd) vereinigt mit dem sauren, schwefligsauren Natron. Aus dieser Verbindung wird es abgeschieden durch Zersetzung mit Schwefelsäure, wobei Verfasser einen eigens construirten Kolben verwenden, um von der freiwerdenden schwefligen

Säure nicht belästigt zu werden, darauf mit Aether ausgeschüttelt, durch Destillation eingeengt und zuletzt auf einem gewogenen Uhrglase zur Trockne gebracht.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu prüfen, stellten Verfasser Versuche mit reinem Vanillin, indem sie eine gewogene Menge Vanillin in Aether lösten und mit dieser ätherischen Lösung dann wie oben verfuhren. Sie erhielten befriedigende Resultate. Der Gehalt an Vanillin stellte sich bei drei guten Vanillesorten, wie folgt:

1) Mexicanische Vanille enthält 1,69 % Vanillin.
2) Bourbon-Vanille enthält 2,48 % Vanillin.
3) Java-Vanille enthält 2,75 % Vanillin.

Java- und Bourbon-Vanille enthalten demnach, wie auch die Analyse mehrerer anderer Proben ergab, gewöhnlich etwas mehr Vanillin, wie die trotzdem geschätztere mexicanische Vanille. Dies erklärt sich auf folgende Weise. Destillirt man von einem äther. Vanilleauszuge, nachdem alles Vanillin durch Ausschütteln mit saurem schwefligsaurem Natron entfernt ist, den Aether ab, so hinterbleibt ein gelb gefärbtes, im concentrirten Zustande stechend, wiederlich riechendes Oel von fadem, harzartigem Geschmack, welches nach längerem Stehen theilweise erstarrt. Von diesem Oel, welches das Aroma der Vanille unzweifelhaft mehr oder weniger modificirt, findet sich nach den Beobachtungen des Verfassers weit weniger in der Mexico-, als in den Bourbon- und Java-Vanillen.

1 Kg. mexicanischer Vanille wurde im Frühjahre auf dem Pariser Markt mit 208 Rmk. bezahlt, es kostete demnach, da sie 1,69 % Vanillin enthielt, ein Gramm Vanillin in derselben 12 Rmk. 30 Pf. (*Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VIII, 1115.*). *C. J.*

Entdeckung von Weinsteinsäure in der Citronsäure.

Man löst nach Allen 2 g. der zu prüfenden Säure in 45 C.C. (Proof) Spiritus, filtrirt wenn nöthig, fügt 5 C.C. einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Kali in (Proof) Spiritus hinzu und lässt nach gehörigem Umschütteln 12 Stunden stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Spiritus gewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in kaltem Wasser vom Filter gespült, einige Stunden mit der Lösung kalt digerirt und dann wieder aufs Filter gebracht. Nach einmaligem Waschen mit Spiritus

spült man den Niederschlag in eine Schale mit kochendem Wasser, dampft zur Trockne ab und wiegt den Rückstand von Weinstein. Das Gewicht desselben, mit 0,798 oder kurzweg mit 0,8 multiplicirt giebt den Gehalt an Weinsteinsäure in 2 g. der geprüften Säure.

Zur Controle kann man noch den Weinstein verkohlen und den Alkaligehalt mit einer Säure volumetrisch bestimmen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 262. July 1875. p. 8.*). *Wp.*

Pariser Violett als Reagenz auf Galle und deren Farbstoffe im Urin.

C. Paul berichtet, dass das Pariser Violett (Methylanilinviolett) ein sehr empfindliches Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Urin sei.

Gewöhnlicher Urin verändert die Farbe dieses Reagenzes nicht, sondern färbt sich damit veilchenblau. Die Farbe ist doppelfarbig, blau beim Durchscheinen und violett beim Zurückstrahlen. Harnzucker, Harnsäure und Eiweiss selbst grosse Mengen derselben haben keinen Einfluss auf diese normale Färbung. Enthält dahingegen der Urin Galle oder deren Farbstoffe, so färbt sich derselbe bei gewöhnlicher Temperatur sofort roth. Diese Reaction soll empfindlicher als die Salpetrigesäure enthaltende Salpetersäure sein. Enthält der Urin Chrysophansäure, durch Gebrauch von Sennesblätter oder Rhabarber, oder ist demselben Blut beigemischt, so geht das Violett wohl ebenfalls in Roth über, aber die Intensität ist keineswegs mit der der Galle zu vergleichen. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 15. Août 1875. p. 463.*). *Bl.*

Die Versuche, welche Demelle und Longuets mit diesem empfohlenen Reagenz anstellten, widersprechen obigen Angaben.

Methylanilinviolett ist nach denselben kein spec. Reagenz auf Galle und deren Farbstoffe im Harn Gelbsüchtiger. Die rothe Färbung halten sie für eine physikalische Erscheinung für eine Farbenmischung und zwar aus folgenden Gründen:

1) Farbloser oder wenig gefärbter Urin, selbst wenn er Galle und deren Farbstoffe enthält, führt Methylanilinviolett nicht in Roth über.

2) Gelber Urin sowohl als andere gefärbten gelben Flüssigkeiten, ob sie Galle erhalten oder nicht, bedingen um so leichter die von Paul angegebene Farbenveränderung, je intensiver dieselben gelb gefärbt sind.

3) Andere violett gefärbte Flüssigkeiten ersetzen Methylanilinviolett vollständig, indem sie ebenfalls mit gelbem Urin oder gelbgefärbten Flüssigkeiten in Berührung gebracht, diese Farbenveränderung erleiden. (*Répertoire de Pharmacie. Nr. 17. Septembre 1875. p. 525.*). *Bl.*

Das Kalk-Aether-Verfahren, Alkaloïde in Vegetabilien zu erkennen.

Es ist bekannt, dass einige Alkaloïde z. B. das Strychnin gewonnen werden, wenn das entsprechenden Pflanzenpulver mit gelöschtem Kalk gemischt und diese ausgetrocknete Mischung zu wiederholten Malen mit alkoholfreiem Aether behandelt wird.

Cazeneuve legt besonderen Werth auf dieses Verfahren, um Alkaloïde und andere neutrale Stoffe nachzuweisen. Wird ein solcher Aetherauszug der freiwilligen Verdunstung überlassen, so wird ein Rückstand bleiben, welcher unter dem Microscop, in saure Lösung gebracht, die entsprechenden Krystalle erkennen lässt. Verf. setzte aber wohl einem Theil dieses Aetherauszuges vor dem Verdunsten etwas ätherische Oxalsäurelösung zu. Viele Alkaloïde werden sich dann als in Aether unlösliche Oxalate ausscheiden. Sollte Kalk als Oleat in die ätherische Lösung übergegangen sein und als oxalsaurer Kalk niederfallen, so ist dennoch kein Irrthum möglich, wenn der Alkaloïdniederschlag in Wasser aufgenommen wird.

Diejenigen Alkaloïde, welche wenig oder gar nicht in Aether löslich sind, finden sich dennoch in hinreichender Menge, wenn so behandelt, im Aether vor, um krystallinisch erkannt werden. Verf. hält die ausserordentlich feine Zertheilung, unter welcher die Alkaloïde plötzlich aus den organischen Geweben frei werden, als einen besonderen Molecularzustand, welcher mit einer theilweisen Lösung übereinstimmt. Auf diese Weise wurde das in Aether unlösliche Morphium krystallinisch nachgewiesen und Emetin, welches in Aether fast unlöslich ist, aus der Ipecacuanha vollständig rein erhalten.

Verf. macht besonders aufmerksam, dass dieses Verfahren, welches sich auf die Anwendung des Kalks und Aether

stützt, nicht eine allgemeine Vorschrift zur Benutzung der Alkaloïde, sondern ein Verfahren sein soll, diese mit Leichtigkeit im Pflanzenstoffe nachzuweisen. Wird der Aether durch ein billiges und entsprechendes anderes Lösungsmittel wie Benzin, Petroleumäther etc. ersetzt, so kann dieses Verfahren eben eine Zukunft haben. Die Alkaloide werden bei dieser Behandlung vom Kalk in ihrer Constitution nicht verändert, selbst die flüchtigen Alkaloide werden vollständig zurückgehalten, wenn die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 18. Septemb. 1875. p. 549.*). *Bl.*

Neue Methode Harnstoff zu bestimmen.

Jaillard gründet dieses Verfahren auf die zersetzende Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks in concentr. Lösung auf Harnstoff. Bekanntlich wird dieser rasch in Kohlensäure, in Wasser und in Stickstoff zerlegt; 0,10 g. Harnstoff entwickelt unter diesen Umständen 36 C.C. oder berechnet 37,15 C.C. des letzteren Gases und ist nach seinem Volumen die Quantität des ihn liefernden Harnstoffs zu berechnen.

10 C.C. des zu untersuchenden Urins werden mit 4 g. bas. essigsaurer Bleioxydlösung versetzt, der Niederschlag auf ein Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Das klare Filtrat wird alsdann mit 8 g. einer $^1/_4$ schwefels. Natronlösung vermischt, der Niederschlag abermals abfiltrirt, abgewaschen und das Filtrat in einer Graduirröhre mit soviel Wasser verdünnt, um 50 C.C. einzunehmen. Demnach 1 C.C. Urin entspricht = 5 C.C. dieser Flüssigkeit.

10 C.C. derselben werden in eine $^1/_{10}$ C.C. graduirte und an einem Ende geschlossene Röhre von 2 Cm. Weite und 12 — 15 Centiliter Fassung gebracht. Fülle alsdann soviel Quecksilber zu, bis die Flüssigkeit die Oeffnung streicht, schliesse diese mit dem Daumen und bringe sie umgekehrt in eine Quecksilberwanne. 10 C.C. der unterchlorigs. Kalklösung werden vermittelst einer Pipette eingeführt, die Zersetzung tritt ein und die Vol. von Stickstoff können abgelesen werden. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 18. Septembre 1875. p. 557.*). *Bl.*

Gerbstoffbestimmung.

Die neuerdings empfohlene Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmitteln, welche auf die Befreiung einer Flüssigkeit von ihrem Gerbstoff während der Filtration durch thierische Haut basirt ist, wurde für technische Zwecke durch Müntz und Ramspacher dadurch besonders brauchbar gemacht, dass der Tanningehalt vor und nach dem Filtriren nicht mehr durch Gewichtsbestimmung des Verdunstungsrückstandes eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens ermittelt, sondern durch Ablesen an einem besondern Aräometer unter Zuhilfenahme einer Tabelle, also aus dem specifischen Gewicht gefunden wird. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass von den in einem wässerigen Auszuge des Gerbematerials befindlichen Stoffen bei der Passage durch die thierische Haut, d. h. ein Stück enthaartes und gewässertes Kalb- oder Rindsfell nur das Tannin, aber dieses auch ganz zurückgehalten wird und dass die Dichte der Flüssigkeit einen sicheren Schluss auf deren Tanningehalt gestattet. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Serie. Tom. VI. pag. 86. Sept. 1875.*) Dr. *G. V.*

Prüfung von Oleum caryophyllorum auf Phenol.

Schon seit einer Reihe von Jahren hat man im deutschen Droguenhandel Nelkenöl beobachtet, welches mit reinen Phenolsorten verfälscht war, deren Geruch durch den des Nelkenöls gut verdeckt wird. Flückiger hat zum Nachweis dieser Verfälschung schon vor Jahren empfohlen, mehrere Gramm des verdächtigen Oels mit dem fünfzigfachen Volumen heissen Wassers zu schütteln, die abgegossene wässerige Flüssigkeit bis auf einige Cubikcentimeter durch langsames Abdunsten einzuengen und dann einen Tropfen Ammoniak nebst einer Prise Chlorkalk zuzusetzen. Eintretende grüne in stehenbleibendes Blau übergehende Färbung zeigt die Gegenwart der Carbolsäure an.

E. Jacquemin schlägt als einfacher und weniger Substanz erheischend folgendes Verfahren vor. Ein Tropfen des zu untersuchenden Oeles wird mit einem Bruchtheil eines Tropfens Anilin gemischt, mit fünf Cubikcentimetern destillirten Wassers geschüttelt und dann bei völliger Ruhe einige Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zugesetzt. Bei Anwesenheit von Phenol erscheint nach einigen Minuten eine bleibende blaue Färbung, bei reinem Nelkenöl

hingegen nur eine rasch vorübergehende purpurviolette Farbe. Die Reaction tritt noch mit voller Deutlichkeit ein, wenn nur 1 Procent Carbolsäure dem betreffenden Nelkenöl beigemischt war. (*Journal de Pharmac. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 100. Août 1875.*). Dr. *G. V.*

Vollständige Abscheidung des Arsens aus dem Thierkörper und seine quantitative Bestimmung.

Armand Gautier hat nach einer recht genauen und zuverlässigen Methode gesucht, Arsen aus thierischen Theilen vollständig auszuziehen, in der Hoffnung, es würden sich dann folgende noch ungelöste interessante Fragen beantworten lassen. Wie viel Zeit ist zwischen der Arsenvergiftung und der Untersuchung verflossen? War die Vergiftung acut oder chronisch? Vergleichende Bestimmungen der in verschiedenen Geweben des Thierkörpers gefundenen Arsenmengen würden dem Physiologen zeigen, wo sich das Arsen localisirt, und ihm zugleich über den noch sehr dunkeln Mechanismus der Arsenvergiftung Aufschlüsse geben. Hierzu ist es aber erforderlich, dass einem in Untersuchung genommenen Gewebe sein Arsengehalt bis zur letzten Spur entzogen werden könne.

Gautier hat sich überzeugt, dass dieses der Fall ist, wenn man 100 g. Substanz in einer geräumigen Schale mit 30 g. Salpetersäure genau solange erwärmt, bis die erst verflüssigte Masse wieder zähe zu werden beginnt, dann rasch vom Feuer entfernt, mit 6 g. concentrirter Schwefelsäure aufs Neue bis zur beginnenden Schwärzung und Anhängen erhitzt, jetzt nochmals tropfenweise 15 g. Salpetersäure zufügt und nunmehr weiter erhitzt, bis das Gemenge unter Ausstossen dicker Dämpfe zu verkohlen beginnt. Dieser schwarze Rückstand lässt sich leicht pulvern und durch kochendes Wasser vollständig alles Arsen ausziehen. Der Auszug wird mit einigen Tropfen gelösten unterschwefligsauren Natrons versetzt und nun in gewöhnlicher Weise durch Fällen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. das Arsen in eine für den Marsh'schen Apparat geeignete Form gebracht. Die Entwicklung von Wasserstoff, resp. Arsenwasserstoff in diesem Apparat wird unter Beobachtung grosser Vorsicht drei Stunden lang fortgesetzt, der Arsenspiegel in einer tarirten Röhre hervorgerufen und sein Gewicht durch directe Wägung gefunden. Eine Menge von Controlversuchen hat gezeigt, dass bei Anwen-

dung von 0,005 g. arseniger Säure die Gewichtsmenge des erhaltenen Spiegels hinter der theoretisch berechneten Menge höchstens um 0,00005 g. d. h. um ein Procent zurückbleibt. Es wurde in der angedeuteten Weise ermittelt, dass das Arsen sich zuerst im Nervensystem localisirt, von da in die Leber und zuletzt in die Muskeln übergeht. In 20 g. Gehirn eines mit Arsen vergifteten Hundes wurden so 0,00171 g. Arsen aufgefunden. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 262 u. 353.*). Dr. *G. V.*

Jodcadmiumkalium als Reagenz zur Prüfung mehrerer pharmaceut. Präparate.

Lepage wendet dieses Doppelsalz vortheilhaft zur Prüfung einer ganzen Reihe wichtiger, officineller Präparate an. Bekanntlich werden viele Alkaloïde durch dieses Reagenz gefällt und soll die entstandene Trübung des zu untersuchenden Arzneimittels ein Maassstab seines Werthes sein. Verf. giebt bei jedem Arzneimittel das Gewicht und die Menge Wasser an, welche nöthig sind, um mit Bestimmtheit den Werth beurtheilen zu können.

Er untersuchte auf diese Weise das Opium und seine Präparate, das Ipecacuanhaextract und Syrup, das Krähenaugenextract, die verschiedenen Chinaextracte, den Codein- und Chinasyrup.

Bei den Opiumpräparaten unterliess er nicht die Meconsäure nachzuweisen; bei den Krähenaugenextract machte er noch aufmerksam auf die gelbe Färbung, welche Ammoniak in seiner Lösung sofort hervorruft. Den Codeïnsyrup unterscheidet er von den Morphiumsyrup durch Jodsäure, welche nur im letzteren eine gelbe Färbung hervorruft.

Schliesslich giebt er noch eine Prüfung des Tolubalsams an. Dieser soll Alkaloïde der Solaneen enthalten, wenn er gut bereitet ist. 30—40 g. Balsam werden mit ebensoviel dest. Wasser, dem 0,50 g. Weinsäure zugesetzt waren, einige Minuten geschüttelt. In der abfiltrirten Flüssigkeit lässt er einige Tropfen einer Lösung Jodquecksilber-Kalium fallen (2 g. KJ in 20 g. Wasser gelöst wird soviel rothes HgJ zugesetzt als sich löst). Entsteht eine gelblich weisse Trübung, so ist der Balsam gut, wenn gar keine Trübung entsteht, muss er verworfen werden. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 21. Novembre 1875. p. 647.*). *Bl.*

Qualitative Werthbestimmung der Chinarinde und des Opiums.

Lepage giebt folgendes Verfahren an:

1) Ein Gramm der feinpulverisirten Chinarinde wird mit 10 g. destill. Wasser, welches 1 g. $^1/_{10}$ verd. SO^3 enthält, 2—3 Stunden lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Alsdann setzt man noch 70 g. dest. Wasser zu, lässt das Gemisch unter öfterem Umschütteln noch einige Stunden stehen und filtrirt. Ist die zu untersuchende Chinarinde gut, so wird in diesem Filtrat eine Lösung von Jodkaliumcadmium (2,80 g. CdJ und 2,50 KJ in 50 g. Aq. dest.) etwas im Ueberschuss zugesetzt, sofort eine starke Trübung hervorrufen, welche nach einigen Stunden einen voluminösen Niederschlag bildet. Enthält die Chinarinde anstatt 30—35 g. Alkaloide per Kilog., nur 10—12 g. oder noch weniger, so entsteht entweder gar keine oder nur eine schwache Trübung.

2) 20 Cg. des zu untersuchenden fein geriebenen Opiums werden mit 25 g. dest. Wasser gemischt und nach circ. $^1/_2$ Stunde die Flüssigkeit abfiltrirt. $^2/_3$ dieses Filtrates werden mit einigen Tropfen desselben Jodreagenz versetzt. Ist das Opium gut, so wird sofort eine starke Trübung entstehen, welche später in einen flockigen Niederschlag übergeht. Enthält dasselbe 4—5 % oder noch weniger Alkaloïde, so entsteht entweder eine sehr schwache oder gar nicht wahrnehmbare Trübung. Das andere $^1/_3$ des Filtrats wird mit 1 g. verd. Eisenchloridlösung gemischt, um an der rothen Farbe die Meconsäure zu erkennen. (*Répert. de Pharmacie. Nr. 19. Oct. 1875. p. 577.*). *Bl.*

Syrupus ferri jodati.

Nach einer langen theoretischen Einleitung giebt Max Tschirner folgende Vorschrift zur Darstellung des Syrups:

Man prüft zunächst das sublimirte Jod auf Wassergehalt, indem man eine gewogene Menge in einem Uhrglase erwärmt, bis Joddämpfe aufzusteigen beginnen. Dann deckt man ein zweites, genau passendes Uhrglas darüber und treibt durch grössere Hitze alles Jod über. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Wassermenge.

Dann bringt man in eine Flasche mit Glasstöpsel die ganze Menge Jod, einen Ueberschuss von Eisen, am besten französische Nägel oder feinen Draht, und Wasser, das mit dem doppelten Gewicht Zucker genau die Syrupmenge

ergiebt. Man erwärmt gelinde, bis das Jod sich verbunden hat, filtrirt kalt und stellt durch gelindes Erwärmen mit Zucker den Syrup dar. Ist genug Zeit vorhanden, so ist das Erwärmen überflüssig, da gelegentliches Schütteln die Verbindung von Jod und Eisen auch bewirkt.

Dicker Syrup hält sich besser als dünner. Fügt man dem frischen Syrup eine kleine Menge unterschwefligsaures Natron zu, so hält er seine grünliche Farbe Monate lang. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 249 seq.*). *R.*

Stuhlzäpfchen.

Unter dieser Aufschrift wird von Barnouvin auf Seite 467 des Maiheftes dieser Zeitschrift eine Art der Bereitung von Suppositorien mitgetheilt, in der guten Absicht, uns etwas Neues zu sagen. Abgesehen davon, dass diese Arzneikörper von Einigen auf kaltem Wege durch Anstossen nach Art der Pillenmassen in vorzüglicher Qualität bereitet werden, ist mir, wie gewiss tausend anderen Collegen, die Bereitung derselben durch Schmelzen seit einem Menschenalter bekannt. Es wird dabei Ol. cacao, welchem im Sommer etwa 10 % Cera flava zugesetzt werden, wenn die Masse durch das hinzugefügte Medicament zu weich werden sollte, in einer kleinen Zinnpfanne über gelindem Feuer geschmolzen, das Extract oder Pulver z. B. Opium, Jodkalium, Chloralhydrat etc. mit Wasser angerieben, der geschmolzenen Masse zugesetzt, mit einem Hornspatel so lange unausgesetzt durchgerührt, bis die Mischung zu erstarren beginnt, und dann in bereit gestellte kleine aus Wachspapier gedrehte Spitzdüten, ähnlich den Gewürzdüten der Kaufleute, gegossen. Nach dem vollständigen Erkalten werden die Suppositorien mit der sauber abgeschnittenen Hülle von Wachspapier dispensirt. Eine Zinnpfanne ist der Porzellanpfanne des schnelleren Erkaltens wegen vorzuziehen.

Breslau, Juni 1876. Apotheker *Werner.*

Der Sarepta-Senf

verdankt nach Haurowiz seine gute Qualität seiner sorgfältigen Darstellung. Die Pflanze wächst in trocknem, lehmigem Boden, braucht nur wenig Nässe und verträgt viel Sonne. Die Aussaat erfolgt im Frühling, die Ernte im August; die Saamen werden an der Sonne getrocknet, abgehülst und

geworfelt. Sie werden mit einem Läuferstein zerrieben, und das in Leinwandsäcke gepackte Mehl wird eine Zeit lang dem Dampfe ausgesetzt, worauf das Oel abgepresst wird. Die Sorgfalt, mit welcher dies ausgeführt wird, ist nach Ansicht der Fabricanten das eigentliche Geheimniss der Vorzüglichkeit dieses Senfes. Um das Mehl möglichst vom Oel zu befreien, werden immer nur kleine Mengen (etwa 3—4 Kilog.) auf einmal gepresst. Die Pressrückstände bilden Kuchen von 10 zu 6 zu 3 Centimeter und werden fein gemahlen, wenn sich bedeutende Vorräthe angesammelt haben. Die verschiedenen Nummern des Mehls beziehen sich auf die verschiedenen Feinheitsgrade. Die Ausbeute ist: 1 Bushel Aussaat giebt 60 Bushel Saamen, 4½ Kilog. Saamen geben ½ Kilog. Oel. (*Farm. Tidskr. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1865. pag. 260.*). *R.*

Damiana

ist der Name einer neuen, aus den Berggegenden Mexiko's stammenden Drogue, die mit ihren wunderbaren medicinischen Eigenschaften die geschlechtlichen Functionen bis ins höchste Alter im besten Stande halten soll. Die Pflanze wird im Juli gesammelt, hat schmale dunkelgrüne Blätter, kleine weisse Blüthen, der Stengel ist mit einem Gummi von eigenthümlicher Fragranz bedeckt. Ganz alte Leute haben kleine Kinder bis an ihr Ende, 2 bis 3 Dutzend (ohne die Wildlinge) Kinder kommen nicht selten in Familien vor, wozu allerdings auch das Klima beitragen mag, so dass man nicht alles der Damiana zuschreiben darf.

Am wirksamsten sollen Blätter und Wurzel sein. Eine zweite in ihren Wirkungen schwächere Damiana hat breite Blätter und gelbe Blüthen.

Mc. Questin in San Francisco giebt an, dass die tägliche Dosis ein Infusum von 0,2923 Hektog. trockne Blätter auf ½ Liter Wasser sei, der Geschmack ist angenehm aromatisch und schwach bitter. Caldwell in Baltimore wendet auch Tinctur und Extract an.

Hoffentlich erhalten wir bald vollständige botanische Exemplare der Pflanzen, so dass die Abstammung der Damiana festgestellt werden kann. Die Zukunft wird dann lehren, ob diese neue Drogue dasselbe Schicksal hat wie Anacahuitaholz und Cundurangorinde, oder nicht. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 380.*).

R.

Darstellung der Syrupe durch kalte Percolation.

Um klare, haltbare Syrupe von officieller Stärke darzustellen, empfiehlt Hunstock folgende, ursprünglich von Orynski herrührende Methode: In die untere Oeffnung eines conischen Percolators bringt man lose ein mit Wasser befeuchtetes Stück Schwamm. Auf diesen bringt man den grob zerstossenen Zucker, verschliesst die enge Oeffnung mit einem Kork und giesst die in Syrup zu verwandelnde Flüssigkeit auf. Dann wird gut zugedeckt und an einen mässig warmen Ort gestellt, bis der Zucker auf etwa sein halbes Volumen zusammengeschmolzen ist. Nun wird der Kork entfernt, so dass die Flüssigkeit abtropfen kann. Die erste Menge giesst man wieder in den Percolator, um etwaige Unreinigkeiten aus dem Schwamm zu vermeiden. Ist nach Ablaufen aller Flüssigkeit noch etwas Zucker ungelöst, so giesst man das Filtrat wieder auf. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 390 seq.*). *R.*

Das Wiegen des Opiums

in Smyrna geschieht in einer sehr primitiven Weise. Auf den Schultern zweier Männer ruht eine starke Stange, an welcher ein Apparat, ähnlich der schwedischen Schnellwage mit Schiebgewicht, der Cantar, hängt, dessen oberer Arm in Constantinopolitanische Oken und Bruchtheile der Oka getheilt ist. Das Chequi ist kein wirkliches Gewicht, sondern nur Rechnungsgrösse, so dass die Bezeichnung 130 P. heisst, das Chequi-Opium kostet 130 Piaster. Früher war bei Kauf und Verkauf das Smyrnaer Kintal gebräuchlich = 45 Oken. 1 Kintal war = 60 Kilog., also 1 Oka = $1\frac{1}{3}$ Kilog. 1 Oka war = 400 Drams (die Smyrnaer Oka nur = 380) und 250 Drams wurden = 1 Chequi gerechnet. Gegenwärtig werden Opium und andere Waaren nach der Constantinopolitanischen Oka gewogen, aber verkauft nach Chequi.

Fast in jeder türkischen Stadt ist Gewicht und Maass verschieden. Die Regierung erliess zwar ein Gesetz, dass das französische Decimalsystem das allein geltende sein solle. 1873 sollte dies Gesetz in Kraft treten, aber man hat nichts weiter davon gehört. Es war ein todter Buchstabe. (*Circular Nr. 31. Philadelphia Drug Exchange. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. p. 473.*). *R.*

Verwendung alter Korke.

Die alten Korke von Medicinflaschen u. s. w. werden gewöhnlich fortgeworfen. Moore giebt eine Methode an, dieselben wieder völlig brauchbar zu machen. In einer Schieblade werden die Korke aller Art gesammelt und, wenn ein angemessener Vorrath vorhanden ist, in heisses Wasser geworfen, 24 Stunden eingeweicht, mehrmals mit reinem Wasser gewaschen, dann in ein passendes Gefäss gebracht und eine Mischung von 1 Theil Salzsäure mit 15 Th. heissem Wasser darauf gegossen. So bleiben sie unter bisweiligem Schütteln einige Stunden stehen. Darauf wird die Flüssigkeit entfernt, die Korke werden mit reinem Wasser tüchtig abgewaschen und getrocknet und erschienen dann so weiss und frisch, als ob sie nie gebraucht wären.

Auch Korke von Flaschen, die Gifte enthalten haben, werden dadurch frei (?) von allem Giftgehalte. Vielleicht bleibt in den so gereinigten Korken eine Spur Salzsäure, doch wird jeder Apotheker für empfindliche Lösungen, wie etwa Silbernitrat, schon immer nur ganz neue Korke nehmen.

Passend verdünnte Salzsäure ist ein viel zu verwendendes Bleichmittel, um Flecken von den Händen und aus Mörsern zu entfernen. Die Geschäftshandtücher sind schwer weiss zu bekommen, doch erlangt man dies, wenn man sie nach dem Durchwaschen in eine Mischung von 1 Th. Salzsäure und 19 Th. siedendes Wasser einige Minuten eintaucht und dann in reinem Wasser tüchtig ausspült. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 466 seq.*). *R.*

Flüssiger Blitz.

Unter dem Namen ‚Fluid Lightning' wird ein schmerzlinderndes Mittel zu dem exorbitanten Preise von 1 Dollar die halbe Unze verkauft. Einige Tropfen werden in eine Hand getröpfelt und so über die schmerzende Stelle gebracht, die andre Hand wird ins Genick gelegt. In einigen Secunden merkt man ein prickelndes Gefühl, welches von einem elektrischen Strome herrühren soll. Das Gefühl wird stärker, fast unerträglich, verschwindet nach einigen Minuten und hinterlässt ein Gefühl von Kälte in dem schmerzenden Theile; oftmals ist der Schmerz verschwunden.

Lyons untersuchte diesen „flüssigen Blitz" und fand Alkohol mit etwa 10 Tropfen auf die Unze ätherisches Senföl

zusammen mit Sassafrasöl und Pfeffermünzöl. Es ist bekannt, dass manche ätherische Oele anästhetisch wirken, namentlich Pfeffermünzöl. Das Senföl wirkt kräftig contra-irritirend und schmerzbeseitigend. (*Detroit Review of Pharm. and Med. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 308.*). *R.*

Das amerikanische Opium

ist dunkler als das echte, von ziemlich gleicher Consistenz und durchsetzt mit kleinen, dem blossen Auge sichtbaren Krystallen von Salpeter. Es riecht wie Tabak und Lakritzen, doch nicht wie Opium, dessen Geschmack es auch nicht hat. Nach den Untersuchungen von Clark Moss enthält es weder Morphin noch Narcotin. Wasser löst 89,4 Procent, die Lösung enthält viel Gummi und gährt schnell. Eine Spur eines Alkaloïds wurde durch Jodquecksilberkali erhalten.

Das amerikanische Opium ist demnach eine ganz unbrauchbare Waare. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 462.*). *R.*

Blei in Salzsäure.

Bei Lösung von Eisenchlorid bemerkte Scheffer, dass sich beim Abkühlen der heissen Lösung eine grosse Menge glänzender schuppiger Krystalle bildete, die sich bei weiterer Untersuchung als Bleichlorid auswiesen. Zur Darstellung des Chlorids war die Salzsäure aus den Star Glass Works von New Albany benutzt. Als diese Säure mit dem gleichen Volumen destillirtem Wasser gemischt wurde, bildeten sich bald Flocken, die sich in grossen weissen Krystallen absetzten. Nach dem Abwaschen mit wenig Wasser, dann mit Alkohol, lösten sie sich völlig in Wasser. Die Lösung gab mit Schwefelsäure einen weissen, mit Chromkalium einen gelben, mit Jodkalium einen gelben, mit Aetzkali einen weissen Niederschlag löslich im Ueberschuss, vor dem Löthrohr wurde metallisches Blei erhalten.

Beim Eindampfen der 1 : 5 verdünnten Säure wurden noch weitere Krystalle von Bleichlorid erhalten. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 485.*). *R.*

Zur Bereitung von Phosphorpillen

giebt Addington folgende Vorschrift: Man bringt die ordinirte Menge Phosphor in einen Mörser, löst mit Schwefelkohlenstoff durch Verreiben mit dem Pistill und setzt, während die Masse noch feucht ist, das verlangte Extract zu. Ist die Pillenmasse zu weich, so nimmt man etwas Lycopodium dazu. Auf diese Weise kann man bequem Pillen von 0,609 bis 1,218 Millig. Phosphorgehalt herstellen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 501.*). R.

Conservirung von Mucilago Gumm. arabic. durch Salicylsäure.

Die Anwendung Toluwasser zu diesem Zwecke ist von geringem Erfolg; die Mucilago wird dadurch nur eine Woche conservirt. Preston schlägt Salicylsäure vor und zwar ebensoviel gesättigte wässrige Salicylsäurelösung, als das Gewicht des Gummis beträgt. Noch nach einem Monat war das Präparat völlig unverändert. Ebenso kann man Salicylsäure zur Conservirung von Pflanzeninfusa und andern wässrigen Präparaten verwenden.*) (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 495.*). R.

Ein neues System der Arzneimittel.

W. H. Thomson theilt alle Arzneimittel in zwei grosse Klassen, jede mit Ordnungen und Unterordnungen:

I. Arzneistoffe für Krankheiten oder kranken Zustand.

Ordnung 1. Restorativa. Mittel, welche in einem natürlichen Verhältnisse zum Blute stehen, indem sie entweder selbst Bestandtheile des Bluts oder solchen Bestandtheilen analog sind.

Ordnung 2. Specifica. Mittel, welche zum Blute in keinem natürlichen Verhältnisse stehen, sondern giftig wirken.

---

*) Die Tage der Salicylsäure scheinen gezählt zu sein, ihr Stern wird bald vor dem Thymol erbleichen, denn dieses übertrifft, nach Levin's im Laboratorium von Liebreich angestellten Versuchen die Salicylsäure in fäulnisswidrigen, gährungshemmenden und conservirenden Eigenschaften. Im Krankenhause zu Leipzig wurden mit Thymol bereits Versuche angestellt, die gute Resultate ergaben.

II. Arzneistoffe für Symptome oder vorübergehende Complicationen.

Ordnung 1. Narcotica.

Unterordnung 1) Arzneistoffe, die zugleich stimulirend und sedativ wirken.

2) Nur stimulirende.

3) Nur sedative.

Ordnung 2. Eliminirende oder Drüsen-Arzneien.

Unterordnung 1) Cathartica.

2) Emetica.

3) Expectorantia.

4) Diuretica.

5) Diaphoretica.

Ordnung 3. Adstringirende Arzneistoffe.

Unterordnung 1) Mineralische Adstringentia.

2) Pflanzliche Adstringentia.

(*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 531.*) *R.*

Ueber Gummi und Schleime

machte Giraud vergleichende Studien, welche mit folgenden Schlüssen endigten:

1) Organische Stoffe verdanken ihre Volumenvermehrung in Wasser einem besonderen celluloseartigen Naturstoffe, welcher so verschiedenartig umgestaltet als nöthig ist, um ihn nicht zu verwechseln und werden, wegen verschiedener Schleime, welche davon fast vollständig gebildet werden, in verschiedene Gruppen getheilt.

2) Das Traganthgummi ist von eigner Art; es war die einzige Substanz der untersuchten Gummistoffe, welche einen von Natur aus pectinartigen Stoff enthält; es muss eine eigne Art bilden und nicht Bassorin, sondern Astragantin genannt werden. Verf. erhielt nach mehreren Verfahren an 50 — 60 % Pectinsäure aus dem Traganth und die Analyse ergab folgende Zusammensetzung desselben.

Wasser	20 %.
Lösliches Gummi	8—10 „
Proteïnartige Stoffe	60 „
Cellulose	3 „
Stärke	2—3 „
Mineralstoffe	3 „
Stickstoffverbindungen	Spuren.

3) Die sogenannten Schleime unterscheiden sich deutlich von dem sogenannten Gummi; man kann sie in mehrere Abtheilungen bringen.

4) Die sogenannten Gummi sind diejenigen, welche die arabische Gummiart bilden, sie können löslich oder unlöslich sein. Cerasin und Bassorin gehören ebenwohl hierher. Die chemischen Betrachtungen giebt nachstehende Tafel:

I. Sogenannte Gummi.

Gattung Gummi arabicum. 1) Arabin (löslich und unlöslich). 2) Cerasin (löslich und unlöslich). 3) Bassorin (löslich und unlöslich).

II. Astragantin-Pectose:

Traganthgummi.

III. Aechte Schleime.

1) Das Princip ist in concentr. Alkalien und in verdünnten Säuren unlöslich: Cellulose des Quittenschleims etc.

2) Das Princip ist in Alkalien unlöslich und wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Glucose und in einer Art Dextrin übergeführt: Leim, Algenschleim etc.

3) Das Princip ist beim Erwärmen in concentrirten Alkalien löslich und wird in Glucose und in ein Dextrin übergeführt: Quittenschleim etc. (*Répertoir. de Pharm. Nr. 18. Septembre 1875. p. 552.*). *Bl.*

Das dritte Alkaloïd in Hydrastis canadensis.

Hale fand nach Entfernung des Berberins und Hydrastins in dieser Pflanze noch ein drittes Alkaloïd, über welches John C. Burt weitere Untersuchungen anstellte. Der das Alkaloïd enthaltende Niederschlag giebt bei Destillation mit Aetzkali und übermangansaurem Kali Ammoniak, enthält also Stickstoff. Die salzsaure Lösung des Niederschlags giebt mit Platinchlorid einen röthlich gelben Niederschlag, löslich in warmer Salzsäure; mit Zinnchlorid ein gelblich weisses Präcipitat; mit Bleizucker einen fleischfarbenen, mit Jodcadmium einen schön gelben, mit Kaliumjodcadmium einen röthlich gelben flockigen, mit Kaliumjodquecksilber einen strohfarbenen, mit chromsaurem Kali einen braungelben Niederschlag; mit Eisenchlorid eine dunkelbraune bis schwarze, mit Kaliumeisencyanid eine grünlich blaue Lösung; mit Gerbsäure

einen hellgelben Niederschlag. Wie Hale schon angiebt, wird der Alkaloïdniederschlag mit Salpetersäure roth, mit Schwefelsäure röthlich braun.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Haufen prismatischer Nadeln, fast wie Garben oder in Kreisen geordnet. Dieses Alkaloïd wird in kleinern Mengen erhalten als Berberin oder Hydrastin. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 481 seq.*). *R.*

Jervin, seine Geschichte, Vorkommen in Veratrum viride, Darstellung und Eigenschaften.

Charles Bullock in Philadelphia schreibt darüber. Das Jervin wurde 1837 von E. Simon in der Wurzel von Veratrum album entdeckt. Es wurde erhalten durch Mischen des alkoholischen Extracts der Wurzel mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst, durch Kohle entfärbt, und der Alkohol abdestillirt. Der grösste Theil des Rückstandes erstarrte zu einer Krystallmasse, von welcher das unkrystallisirbare Veratrin kann fast ganz entfernt werden durch Drücken, Befeuchten mit Alkohol und wieder Drücken; so wird das Jervin fast rein erhalten. Es ist farblos, krystallisirt, giebt bei 100° C. 69 Proc. Wasser, schmilzt bei höherer Temperatur zu einem farblosen Oel, das sich über 200° C. zersetzt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Ammoniak. Essigsaures Jervin ist löslich in Wasser; schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures wenig löslich in Wasser und in Mineralsäuren. Beim Schmelzen giebt Jervin Ammoniak.

Die Formel giebt Bullock $C^{60} H^{50} N^2 O^5$; Will giebt $C^{60} H^{90} N^4 O^5$; Gorup-Besanez $C^{60} H^{46} N^2 O^6 + 4 aq$.

Schon 1865 fand Bullock in der Wurzel von Veratrum viride zwei Alkaloïde, eines löslich, das andere unlöslich in Aether, keines entsprach den characteristischen Reactionen des Veratrins aus dem Saamen von Veratrum sabadilla. George Wood nannte das in Aether unlösliche Viridin, das lösliche Veratroïdin. 1868 erwähnt Dragendorff das Veratrin als Bestandtheil von Veratrum album. Maisch stellt dies in Abrede. Untersuchungen von Veratrum viride folgten nun 1869 von Wormley, 1870 von Brunner, 1874 von Mitchell. Letzterer erhielt ebenfalls Jervin, welches mit dem früher Viridin genannten Alkaloïd identisch ist. Das Vorkommen von Jervin in Veratrum viride war somit bewiesen. Die Priorität der Entdeckung gebührt Bullock.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Das flüssige Extract der Wurzel wird in das dreifache Gewicht mit Salzsäure angesäuertem Wasser (1 Pinte Wasser, 2 Drachmen Salzsäure) gegossen. Nach Fällung des Harzes wird die filtrirte Flüssigkeit abgedampft, um den Alkohol zu entfernen, wobei sich in der alkoholfreien Lösung ein harzartiger Bodensatz bildet. Dieser wird gesammelt, getrocknet, gepulvert, mit kohlensaurem Natron digerirt, auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis das Wasser farblos abläuft. Auf diese Weise wird fast alles Harz und der Farbstoff entfernt. Das Product wird mit warmer verdünnter Essigsäure digerirt; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag, der, wenn trocken, fast farblos ist.

Um etwaiges Veratroïdin zu entfernen wird das gepulverte Alkaloïd mit alkoholfreiem Aether digerirt, dann in Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle digerirt, filtrirt und krystallisiren gelassen. Der Rückstand von dem Aether in verdünnter Essigsäure gelöst, enthielt Veratroïdin und Jervin.

Die ursprüngliche salzsaure Flüssigkeit, aus welcher das rohe Jervin gefällt war, ergiebt bei Fällung mit Ammoniak ebenfalls beide Alkaloïde, doch mehr Veratroïdin.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt Jervin in kleinen Prismen. Es ist wenig löslich in verdünntem Alkohol und Aether; das essigsaure und phosphorsaure Salz sind löslich in Wasser, das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure wenig löslich.

Aetzalkalien fällen Jervin aus essigsaurer Lösung, der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Der Niederschlag ist amorph und zeigt auch nach längerer Zeit keine deutliche Krystallisation.

Alkalische Carbonate geben bei Zusatz zur schwach essigsauren Lösung bis zu schwach alkalischer Reaction in der Kälte keinen Niederschlag. Dieser entsteht bei stärker alkalischer Reaction oder beim Erhitzen und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels wenig oder gar nicht löslich. Wird kohlensaures Kali genau bis zur Neutralisation zugesetzt, so entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst dann, wenn die Kohlensäure entweicht und nach 12 Stunden zeigt das gefällte Alkaloïd unter dem Mikroskop runde, hantelartige oder sternförmige Anordnung, ebenso sind deutliche Jervinkrystalle sichtbar.

Alkalische Bicarbonate wirken wie neutrale Carbonate. Die freie Kohlensäure hält das Alkaloïd länger in Lösung bei

alkalischer Reaction. Nach 12 Stunden entsteht ein Niederschlag, der deutlicher krystallisirt ist als bei neutralen Carbonaten.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und die neutralen Salze dieser Säuren fällen Jervin aus essigsaurer Lösung. Schwefelsäure und ihre Salze reagiren langsam; schneller Salzsäure und ihre Salze, deren Reaction durch fortwährendes Rühren mit einem Glasstabe beschleunigt wird, bei schwacher Lösung bilden sich weisse Streifen an den Wänden des Gefässes, wo sie von dem Glasstabe berührt sind; Salpetersäure und ihre Salze bewirken einen sofortigen Niederschlag, das von Salpeter bewirkte Präcipitat ist so unlöslich, dass dies ein Mittel bildet, Jervin und Veratroïdin zu trennen. Nach Niederschlagung und Absondern des erstern, kann Veratroïdin durch Aetznatron gefällt werden. Aus verdünnten essigsauren Lösungen fällt salpetersaures Jervin krystallinisch; es ist löslich in 266 Theilen Wasser und 247 Theilen Alkohol bei 70° F. (21,11° C.; 17,33° R.), löslicher in verdünntem Alkohol, aus welcher Lösung es in kleinen Prismen krystallisirt. — Gleich nach der Fällung ist salzsaures Jervin amorph, nach einiger Zeit wird es krystallinisch. Der Niederschlag durch Salzsäure krystallisirt besser, als der von neutralen Chloriden. Salzsaures Jervin löst sich in 121 Theilen Wasser und 205 Theilen Alkohol. — Der durch Schwefelsäure bewirkte Niederschlag ist ein amorphes, körniges Pulver, der Niederschlag von neutralen Sulphaten ist Anfangs körnig, ordnet sich später aber in Radform. Schwefelsaures Jervin löst sich in 427 Theilen Wasser und 182 Theilen Alkohol bei 70° F. Aus der Lösung in heissem Alkohol krystallisirt es in Prismen.

Schwefelsäure giebt allein eine Farbenreaction mit Jervin; die Farbe ist zuerst gelb, wird nach einigen Minuten grün, nach einer Stunde schmutzig gelb. — Die Unlöslichkeit des salpetersauren Jervins in Salpeterlösung scheint das hauptsächlichste Kennzeichen dieses Alkaloïds zu sein. 1 Theil essigsaures Jervin in 400 Theilen Wasser giebt nach einigen Minuten einen Niederschlag mit Salpeter im Ueberschuss; 1 Theil in 600 Theilen Wasser giebt nach 3 Stunden eine Trübung; 1 Theil in 1200 Theilen Wasser lässt nach 4 Stunden kleine in der Flüssigkeit schwimmende Krystalle mit der Loupe erkennen, die bei stärkerer Vergrösserung die Form des salpetersauren Jervins zeigen.

Die physiologischen Wirkungen des Jervins hat Wood geprüft: es bewirkt allgemeine Schwäche, ohne Erbrechen oder

Purgiren, vermindert den Puls, Speichelfluss, endlich Convulsionen, die anhaltend sind und einen ganz eigenthümlichen Character haben. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Sér. Vol. V. 1875. pag. 449 seq.*). *R.*

C. Bücherschau.

Ueber die der Bearbeitung einer Pharmakopöe zu Grunde zu legenden Principien von Dr. B. Hirsch, Apotheker, z. Z. in Giessen. Berlin, 1876. Gedruckt in der Königlichen Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei (R. v. Decker). 19 S. Quart.

Eine ausführliche Darlegung der Ansichten des Verfassers rechtfertigt sich durch die Bearbeitung, welche die in dieser Schrift abgehandelte Frage hat. Zunächst wird betont, dass Pharmacopöen, obgleich Gesetzbücher, doch einer häufigen Neubearbeitung bedürfen, um den Fortschritten der medicinischen und der Naturwissenschaften Rechnung zu tragen. Wenn auch in der Neuzeit in den meisten europäischen Staaten die Pharmacopöen rascher als früher neu bearbeitet seien, so erscheine doch der Mangel an Einheit nicht allein beim Vergleiche der Pharmacopöen verschiedener Länder, sondern auch bei eingehenderem Studium ein und desselben Buches als ein grosser Missstand. Diesen Uebelständen könne begegnet werden einerseits durch einen möglichst grossen Geltungsbezirk einer Pharmacopöe, andrerseits durch Errichtung ständiger Pharmakopöe-Commissionen, welche den Inhalt in drei bis vierjährigen Pausen zu revidiren, in der Zwischenzeit aber den einschlägigen Wissenschaften mit Aufmerksamkeit zu folgen hätten.

Der Inhalt einer Pharmacopöe kann eingetheilt werden, in „allgemeine Bestimmungen, eigentlichen Text oder Materia pharmaceutica, Reagentien, Tabellen.“

Bei der ersten Abtheilung wird hervorgehoben, dass alle Angaben unzweideutige Form haben müssen; wie man Härtegrade und Farbensäulen hat, so liessen sich über Bitterkeit, Süssigkeit, Durchsichtigkeit, wenn auch nur individuell vergleichbare Scalen aufstellen. Unbestimmte Ausdrücke „ein wenig,“ „so viel als möglich“ seien zu vermeiden. Bei der Auswahl des Stoffes wären die bisher gültigen Landespharmacopöen, sowie diejenigen benachbarter Gebiete zu Grunde zu legen. Aenderungen, welche wesentliche qualitative und quantitative Verschiedenheiten der Wirkung zur Folge haben, sollten nur mit Vorsicht vorgenommen, im Texte an auffälliger Stelle aufgeführt, jeder neuen Pharmakopöe vorgedruckt und im Separatabdruck sämmtlichen Aerzten und Apothekern amtlich bekannt gemacht werden. Erhellen die Motive der vorgenommenen Aenderungen nicht von selbst, so empfehle sich die Veröffentlichung derselben durch die Pharmacopöe-Commission. — Hauptbenennung der Mittel, deren Aenderung zu vermeiden, sind in lateinischer Sprache abzufassen; ob eine Uebersetzung in die Landessprache beizufügen, erscheine unerheblich. Synonyme sollten möglichst beschränkt, vielleicht nur in die Tabellen verwiesen werden. Benennungen hätten nach einheitlichem

Princip zu erfolgen; den wissenschaftlich begründeten gebühre der Vorrang, doch seien z. B. Aerugo, Alumen zu empfehlen. Bei Drogen wird vorgeschlagen, die Angabe, ob es sich um die ganze Droge oder um welchen Theil derselben handelt, an die Spitze der Bezeichnung zu stellen; sind sie als ganze Individuen officinell, so hindert nichts, sie mit ihren Gattungsnamen zu bezeichnen z. B. Cantharis, Taraxacum. Die Benennung der Chemicalien, besonders die Einführung von Namen, die aus vielen Silben und Worten bestehen, sei schwierig; für die Salze wird Gruppirung nach den Basen empfohlen. — Wenn auch für die Hauptbenennung, so sei doch für den Text die lateinische Sprache nicht unbedingt erforderlich, doch scheinen dem Verf. die Gründe, welche auch hier für diese Sprache geltend gemacht werden, gewichtiger zu sein, als diejenigen, welche gegen dieselbe angeführt werden. — Als Maass und Gewicht könne nur das metrische empfohlen werden; Temperaturangaben seien nach der Celsius'schen Säule zu machen. — Vorschriften über Aufbewahrung der Arzneimittel wären bei den betreffenden generellen Artikeln, Olea aetherea, Radices, zu geben. — Eine eingehendere Bearbeitung wird für die s. g. Maximaldosen, namentlich über die für Kinder zu verabfolgenden Mengen, gewünscht. — Angaben über die Löslichkeit der Arzneimittel bei etwa 10° C. werden mit Rücksicht auf die Aerzte für erforderlich gehalten. — Da es schwierig ist, durch Tropfenzählung auch nur annähernd gleiche Mengen von Flüssigkeit zu dispensiren, so wird Benutzung graduirter Röhren empfohlen. — Der Redaction des durch Berathung festgestellten Textes der Pharmakopöe sei besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Der eigentliche Text kann in drei Hauptgruppen, pharmacognostische Mittel, galenische Mittel und die chemischen und chemisch-pharmaceutischen Präparate zerlegt werden.

Bei vegetabilischen und animalischen Drogen sei die naturhistorische Abstammung, die geographische Herkunft aber nur in den Fällen anzugeben, wo sie für die Wirksamkeit des Mittels von Bedeutung ist. Bei bekannteren einheimischen Drogen werde häufig nur Angabe der Abstammung genügen; bei den übrigen Artikeln folge eine scharfe Characteristik der wesentlichen und beständigen Merkmale, wenn nöthig unter Bezugnahme auf Loupe und Mikroskop. Wo weder bestimmte Form noch Organisation vorhanden, wäre nach chemischen und physikalischen Verhalten zu characterisiren. Angaben von Farbe, Geruch, Consistenz seien nicht auszuschliessen, aber enger zu begrenzen. In Betracht zu ziehen wäre ferner Standort, Entwicklungsperiode, Trocknen, Reinigen, Zubereitung, Aufbewahrung, namentlich aber auch die Verkleinerung. — Die aus dem Mineralreiche stammenden Drogen wären nach ihren physicalischen Kennzeichen und ihrem chemischen Verhalten zu characterisiren.

Bei den galenischen Mitteln wird es für Aufgabe gehalten, deren Anzahl zu verringern und die übrig bleibenden möglichst vereinfachte und die Gleichmässigkeit der Producte sichernde Vorschriften zu geben. Die Prüfung vieler dieser Mittel biete grosse Schwierigkeiten, doch müsse das Streben, sichere Methoden, welche bereits für einige Klassen angebahnt sind, aufzufinden, mit Eifer fortgesetzt werden. — Hinsichtlich der chemischen und chemisch-pharmaceutischen Präparate vertritt Verf. mit Recht die Ansicht, dass die Formeln nach der älteren und nach der neueren Anschauung aufzuführen, die Mischungsgewichte auf Wasserstoff als Einheit zu beziehen sind. Die Bezeichnung der Werthigkeit der Elemente in den Verbindungen wird für wünschenswerth erklärt. Der Procentgehalt, resp. Minimal- und Maximalgehalt an reiner Substanz werde an die Spitze gesetzt, darauf folge Bereitungsvorschrift oder Characteristik

und Identitätsreactionen und dann die zur Controllirung des verlangten Reinheits- oder Stärkegrades erforderlichen Prüfungsmethoden und die etwa hinsichtlich der Aufbewahrung und Dispensation nöthigen Bestimmungen. Verschiedene Gründe werden namhaft gemacht, dass mehr Bereitungsvorschriften, als in letzter Zeit üblich gewesen, gegeben werden; auf die Auswahl der Vorschriften sei besonderer Werth zu legen.

Für Chemicalien, zu deren Darstellung keine Vorschrift aufgenommen, wären kurze, aber treffende Identitäts-Reactionen zu geben, solche Angaben aber, welche auf viele verschiedenartige Körper passen, zu vermeiden. Wichtig sei es, den officinellen flüssigen Säuren und Basen einen unter sich übereinstimmenden Gehalt zu geben, so dass je 100 g. der Säure mit je 100 g. Salmiakgeist, Natronlauge und auch kohlensaure Kalilösung eine neutrale Flüssigkeit liefern. Ferner sei zu beachten, dass bei Chemicalien, von denen keine absolute Reinheit gefordert wird, unzweideutige Vorschriften über die Maximalgrenze an sich zulässiger Verunreinigungen gegeben werden. Auch die Prüfungsmethoden müssen vor ihrer Aufnahme in die Pharmacopöe mit Umsicht und Sorgfalt practisch erprobt sein. — Es wird ferner gezeigt, dass die gestatteten Schwankungen im specifischen Gewichte bei manchen Flüssigkeiten eine ganz ungleiche Schwankung im Procentgehalte an wirksamer Substanz bedeuten und für richtiger gehalten, dass vom Procentgehalte ausgegangen und darnach die zulässige Latitude im spec. Gew. normirt wird. Auch auf die Instrumente zur Ermittlung des spec. Gew. sei besonderer Werth zu legen und von Seiten der Aufsichtsbehörden dafür zu sorgen, dass wenigstens die Revisoren mit unzweifelhaft richtigen Instrumenten ausgestattet würden. Der Ermittlung des spec. Gewichtes fester Körper, ihres Schmelzpunktes und des Siedepunktes geschmolzener und flüssiger Substanzen wird, für vorliegenden Zweck, weniger Werth beigelegt.

In Bezug auf Reagentien wird absolute chemische Reinheit für unerlässlich erklärt, für qualitative Prüfungen mässiger, zu den Mischungsgewichten in Verhältniss stehender Verdünnungsgrad für wünschenswerth gehalten. Der zweckmässigen Aufbewahrung der Reagentien, sowie der volumetrischen Prüfungsmethode für quantitative Untersuchungen sei besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Hinsichtlich der letzten Abtheilung „Tabellen" hält Verf. dafür, dass ausser den in der Pharm. Germ. enthaltenen, noch solche aufgenommen werden, welche die beschlossenen Aenderungen und Neuerungen, die jederzeit vorräthig zu haltenden Mittel, diejenigen Mittel, welche ex tempore zu bereiten, die Aufbewahrungsart aller sonstigen Mittel (ausser Giften und Separanden), welche in dieser Beziehung einer besonderen Anordnung bedürfen; die Löslichkeit der wichtigsten Mittel in Wasser etc., namentlich bei einer Durchschnittstemperatur von 10° C.; die Tropfenzahl, welche unter normalen Verhältnissen das Gewicht von 1 g. oder das Volum von 1 C.C. ergiebt, bestimmt für solche Flüssigkeiten, welche tropfenweise verordnet zu werden pflegen, die Synonyme der officinellen Arzneimittel angeben. Es wird ferner für zweckmässig erachtet, wenn die spec. Gewichte der Flüssigkeiten für die einzelnen Temperaturgrade von + 10 bis 25° C. aufgeführt werden. Endlich wird die Aufnahme einer allgemeinen Verdünnungsformel für wässrige und auch für spirituöse Flüssigkeiten befürwortet, um der viel gebräuchlichen, unsichern und ungehörigen Tastmethode ein Ende zu machen. Manche der in Pharmacopöen enthaltenen Tabellen seien dagegen in Lehrbüchern an ihrem richtigen Platze.

Des Verfassers Ansichten über die bei Abfassung von Pharmacopöen zu befolgenden Grundsätze haben ein besonderes Gewicht, weil derselbe

durch die Bearbeitung seiner bekannten und geschätzten Werke mit dem Inhalte so vieler Pharmacopöen vertraut geworden ist und bereits auf manche Mängel derselben hingewiesen hat. Der Wunsch baldiger Einsetzung ständiger Pharmacopöe-Commissionen wird sicher allseitig getheilt werden.

Bissendorf, Juni 1876. Dr. *R. Kemper.*

Die Titrirmethode als selbständige quantitative Analyse. Von Dr. Emil Fleischer. Zweite vielfach umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. Leipzig 1876. Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Die Anordnung des Materials ist in dieser neuen Auflage dieselbe geblieben wie in der vorherigen. Der erste Theil behandelt die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen und Speciellen, der zweite die Trennungsmethoden für massanalytische Bestimmungen, in diesem Theil ist besonders der zweite Abschnitt „Bestimmung der Basen ohne Gruppen- und Einzeltrennung" hervor zu heben; der dritte Theil endlich enthält Anleitung zur quantitativ-maassanalytischen Untersuchung technisch wichtiger Stoffe. Im Anhang finden sich Tabellen zur Erleichterung im Ausrechnen der Analysen vor.

Der Verfasser beschreitet mit diesem Werke einen noch von Niemand betretenen Weg, er will die Maassanalyse, welche bis jetzt nur eine Hülfswissenschaft der Gewichtsanalyse war, da man die Methoden der ersteren ja nur in einzelnen speciellen Fällen anwendet, nicht nur zur eigenen, selbständigen Wissenschaft erheben, sondern er hofft auch, dass dieselbe jener den Vorrang ablaufen werde, da man mit ihr in allen Fällen rascher und mindestens ebenso genau arbeiten könne. Zur Erreichung dieses Ziels ist ihm leitender Grundsatz der, möglichst wenige, aber recht allgemeine Verfahren aufzustellen, welche allein eine klare Uebersicht und rasche Ausführung der quantitativen Analyse ermöglichen. Der Maassanalyse erwächst hierdurch zugleich der Vortheil, nicht sehr viele Normalflüssigkeiten bereiten zu müssen. Auf dieser Basis aufbauend ist des Verfassers Bestreben immer vom Allgemeinen zum Specielleren übergehend, dem Lernenden zu zeigen, wie dies oder jenes Verfahren bei sehr vielen Körpern angewendet werden könne und wie nur einzelne Nebenumstände modificirend dabei einwirken, wie aber auch diese Modificationen sich meist in ein allgemeines Schema fassen lassen, so dass leicht zu ersehen ist, welche von zwei Methoden, die auf ähnlichen Grundlagen basiren, wie zum Beispiel das oxydimetrische und jodometrische Verfahren angewendet werden muss.

Auf die einzelnen Artikel specieller eingehend so verwirft Verfasser das Normalalkali, weil es zu leicht Kohlensäure anziehe, und empfiehlt dafür Ammon, dessen Flüchtigkeit höchst unbedeutend sei, und das auch, wie Schreiber dieses aus eigner Erfahrung bestätigen kann, die Endreaktion viel schärfer und genauer giebt. Ebenso empfiehlt Verfasser nur eine Normalsäure, die Salzsäure. Bei der Ammoniakbestimmung durch Austreiben mit Aetzkali ist jetzt zum Auffangen des Gases ein anderer Apparat gewählt, doch dürfte der in der 1. Auflage angegebene zweckmässiger sein, ausserdem genügt das vorgeschriebene nur einmalige Kochen mit Alkohol durchaus nicht, wovon man sich leicht bei Wiederholung der Operation durch Einschaltung von Lackmuspapier in die

Gasentwicklungsröhre überzeugen kann Vollständiger als in der 1. Auflage sind jetzt die Artikel über Bestimmung von Chlor- und unterchloriger Säure. In dem Artikel über Fällungsanalysen erklärt Verfasser noch bestimmter als vorher, dass er von allen Verfahren dieser Art, die nicht eine farbige Endreaction geben und deren Beendigung man deshalb durch Absetzenlassen erkennen muss, Nichts halte, er schliesst deshalb alle Bestimmungen mit NaS aus. Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und des Baryts, auf welche in der ersten Auflage ganz verzichtet war, ist jetzt durch die etwas modificirte Wildensteinsche Methode und dadurch, dass Verfasser eine Reaction auffand, durch welche man den kleinsten Ueberschuss von Chrom mit Sicherheit und Schärfe nachweisen kann, ermöglicht worden. Bei Ueberführung der Körper in lösliche Form, welche in einem sehr schönen Artikel behandelt wird, ist das, besonders zur Aufschliessung der Sulfide so sehr geeignete Brom wohl noch ein wenig zu stiefmütterlich behandelt, es würde in sehr vielen Fällen ganz zweckmässig an die Stelle der empfohlenen Schmelze aus chlorsaurem, kohlensaurem und salzsaurem Natron treten können. Im zweiten Theil wird bei der analytischen Eintheilung der Metalle das Quecksilber jetzt zur 6. Gruppe gebracht, da die aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle nicht mehr mit Schwefelammonium, sondern mit einem Gemisch von Schwefelkalium und Aetzkali getrennt werden. Die Aenderung wird besonders modificirt.

Verhältnissmässig am meisten umgearbeitet ist der zweite Abschnitt des zweiten Theils, Trennung und Bestimmung der Basen ohne vorhergehende Gruppentrennung, das eigentliche Ziel ja auch, welchem Verfasser zustrebt; hier ist es jetzt durch eine auch schematisch dargestellte Methode möglich gemacht in acht verschiedenen Portionen einer Lösung alle wichtigeren Metalle mit Ausnahme derer der 6. Gruppe rasch und einfach nebeneinander zu bestimmen. Neu hinzugekommen sind ferner bei den Säuren Verfahren zur Bestimmung von schwefliger und unterschwefliger Säure, Weinstein- und Citronensäure, für welche letztere besondere Verfahren, um sie auch in Fruchtsäften neben Trauben- und Aepfelsäure zu bestimmen, aufgefunden sind.

Die Anzahl der technisch-wichtigen Stoffe im dritten Theil ist ebenfalls vermehrt, den Beschluss macht ein Artikel über Untersuchung des Wassers in Hinsicht auf seinen technischen Gebrauch, in welchem Verfasser sich noch eines Weiteren über den Verdampfungswerth gesättigter Wässer ergeht.

Sicherlich bietet die Maassanalyse dem Chemiker noch ein weites Feld für Forschungen und Entdeckungen, ob sie dabei so weit gelangen wird, dass sie, wie Verfasser wünscht und hofft, die Gewichtsanalyse gänzlich umgehen kann, möge dahin gestellt sein.

Jena. Dr. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ist Flusswasser Trinkwasser im Sinne der Gesundheitspflege?

Von E. Reichardt in Jena.

Für Viele dürfte die in der Ueberschrift aufgeworfene Frage bedeutungslos erscheinen, namentlich solchen, denen die glückliche Ortslage schon längst reines, laufendes Quellwasser bietet, sei es auf dem Wege gewöhnlicher Leitung, sei es durch Anlage einer geschlossenen Wasserleitung nach der jetzigen Kenntniss der Einrichtung.

Die Versammlung des deutschen Vereins für Gesundheitspflege 1874 in Danzig hatte jedoch die Frage über Quell- und Flusswasser schon als wichtigen Gegenstand der Verhandlungen aufgenommen und die diesjährige Versammlung des gleichen Vereins in Düsseldorf behandelte die Frage nochmals. In der ersteren Versammlung war der Referent ein Chemiker, und zwar war mir der ehrenvolle Auftrag geworden, in der diesjährigen Verhandlung ein Techniker, Ingenieur Grahn, Correferenten waren 1874 ein Ingenieur, Herr Schmick, 1876 ein Arzt, Sänitätsrath Dr. Sander.

Die Versammlung 1874 nahm endlich mit 49 gegen 35 Stimmen die Resolution an „Für Anlagen von Wasserversorgungen sind in erster Linie geeignete Quellen, natürliche oder künstlich erschlossene, in Aussicht zu nehmen, und es erscheint nicht eher zulässig, sich mit minder gutem Wasser zu

begnügen, bis die Erstellung einer Quellwasserleitung als unmöglich nachgewiesen ist."

Die diesjährige Versammlung für öffentliche Gesundheitspflege in Düsseldorf soll dagegen, nach Zeitungsnachrichten, den Beschluss gefasst haben, mit 2 Stimmen Mehrheit, dass Flusswasser dem Quellwasser in gesundheitlicher Beziehung gleich zu stellen sei, jedoch unter Opposition des die chemische Auffassung vertretenden Dr. Wolffshügel aus München. Der Wortlaut des Beschlusses liegt mir nicht vor, jedenfalls wird man filtrirtes Flusswasser als tauglich bezeichnet haben; aber aus dem angedeuteten Verhältniss wird es wohl erklärlich, dass die Frage, ob Fluss- oder Quellwasser, keineswegs als geschlossen zu betrachten ist und desshalb erlaube ich mir die nachfolgende Erörterung.

Ueber die Wichtigkeit des Wassers als Nahrungsmittel ist kein Zweifel möglich; unentbehrlich der Pflanze und dem Thier bietet es überall gleichzeitig das Mittel, die Nahrungsstoffe zu lösen und das Verlangen von reiner Nahrung muss wohl bei dem Wasser in gesteigertem Maasse gestellt werden, namentlich da wir mit dem Wasser gleichzeitig auch die darin gelösten, oder auch nur suspendirten Stoffe aufnehmen.

Schon 1864 sprach sich desshalb die Wasserversorgungscommission für Wien hinsichtlich der Anforderungen an „gesundes Wasser" folgender Maassen aus: *)

1) „Ein in allen Beziehungen tadelloses Wasser muss klar, hell und geruchlos sein.

2) Es soll nur wenig feste Bestandtheile haben und durchaus keine organisirten.

3) Die alkalischen Erden in Summa dürfen höchstens 18 Th. Kalk in 100000 Th. Wasser entsprechen (0,180 g. Kalk im Liter).

4) Die für sich in Wasser löslichen Körper dürfen nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten Wassermenge betra-

---

*) S. Meine Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers. 3. Auflage. S. 4.

gen, besonders dürfen keine grösseren Mengen von Nitraten und Sulfaten vorkommen.

5) Der chemische Bestand, sowie die Temperatur soll in den verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb enger Grenzen schwanken.

6) Verunreinigende Zuflüsse jeder Art sollen fern gehalten werden.

7) Den gestellten Anforderungen genügt nur ein weiches Quellwasser, dieses allein ist zur Trinkwasserversorgung geeignet.

8) Die Industrie bedarf für ihre Zwecke ein Wasser von nahezu derselben Beschaffenheit.

9) Filtrirtes Flusswasser, wenn es jederzeit frei von Trübungen erhalten werden kann, ist zu den Gewerbebetrieben geeignet, aber wegen der nicht erfüllten Bedingungen von 5 und 6 als Trinkwasser nicht anwendbar.

10) Zur Bespritzung und Reinigung der Strassen taugt jedes Wasser, das geruchlos ist und keine erheblichen Mengen von faulenden Substanzen enthielt."

Bei der ersten Bearbeitung meiner Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers habe ich diese Sätze, wie jeder sich mit diesem Gegenstande beschäftigende Chemiker, sofort angenommen und es nur als eine Aufgabe betrachtet, sie mehr und mehr mit Beweisen zu versehen, die, wenn aus anderer Gegend, anderen Verhältnissen kommend, immer mehr Beweiskraft erlangen. Vor Allem galt es, eine wissenschaftliche Grundlage zu schaffen und suchte ich dieselbe nicht allein in der Methode der Untersuchung, die hier sogar oft gar nicht grosse Bedeutung zu haben braucht, sondern in dem Vergleiche der Mischung von Quellwasser aus den verschiedenen Gebirgsformationen, um hier brauchbaren Einblick zu gewinnen, und in der Untersuchung ein und derselben gefassten Quelle, laufend, wie Pumpbrunnen, letzteren in Mitte bewohnter Districte gelegen, endlich des Wassers ein und desselben Flusses in den verschiedenen Jahreszeiten, um den Einfluss der Zeit und der äusseren Verhältnisse kennen zu lernen.

Diese oft jahrelang dauernden Arbeiten sind grösstentheils in den früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift mitgetheilt und auch in den folgenden Auflagen der mehrerwähnten Grundlagen aufgenommen worden, so dass vorläufig die Hinweisung auf diese genügen mag.

Den Unterschied der Auffassung werden am Geeignetsten die „Thesen" wiedergeben, welche Herr Ingenieur Grahn in Essen der diesjährigen Versammlung des Vereins der deutschen Gesundheitspflege zu Düsseldorf vorlegte. Dieselben lauten:

1) „Die zweifache Aufgabe der öffentlichen Gesundheitspflege, Reinhaltung der menschlichen Wohnplätze und Versorgung derselben mit gesundem Trinkwasser, ist, namentlich für Städte, nur mittelst allgemeiner Wasserleitungen zu lösen.

2) Eine einheitliche Zuführung von Brauch- und Trinkwasser ist einer Trennung beider unbedingt vorzuziehen.

3) Was die Qualität anbetrifft, so können absolute Grenzwerthe für die erlaubte und unschädliche Menge fremder Bestandtheile im Wasser zur Zeit nicht aufgestellt werden. Die Hauptsache ist, dass durch die Art der Anlage eine Verunreinigung durch animalische, namentlich durch excrementielle Stoffe ausgeschlossen ist.

Der Härtegrad soll ein solcher sein, dass das Wasser ohne wirthschaftlichen Nachtheil zu allen häuslichen und gewerblichen Zwecken verwendet werden kann.

4) Die disponible Quantität soll unter Berücksichtigung der voraussichtlichen Bevölkerungszunahme und des wachsenden Consums des Einzelnen eine solche sein, dass zu jeder Jahreszeit und auf Jahre hinaus allen Ansprüchen mit grösster Sicherheit genügt werden kann.

5) Quellwasser, Grundwasser, filtrirtes Flusswasser vermögen die gestellte Aufgabe zu erfüllen; welche Art der Wasserversorgung im einzelnen Falle den Vorzug verdient, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab.

Unter sonst gleichen Qualitäts- und Quantitäts-Verhältnissen ist dem Wasser der Vorzug zu geben, welches

a) durch die Sicherheit und Einfachheit der Anlage die grösste Garantie für den ungestörten Bezug bietet,

b) den geringsten Aufwand an Anlage und capitalisirten Betriebskosten erheischt.

6) Das Wasser ist unter solchem Druck unter Abgabe zu bringen, dass es in sämmtlichen Wohnhäusern des Orts aus Rohrleitungen entnommen werden kann.

7) Die Abgaben des Wassers soll eine constante, nicht auf einzelne Tageszeiten beschränkte sein.

8) Da erfahrungsgemäss die Qualität des Wassers einem Wechsel unterworfen sein kann, so ist es dringend erwünscht, dass regelmässige, etwa monatliche Wasseruntersuchungen vorgenommen werden.

Vom Verein ist eine Commission niederzusetzen, welche anzugeben hat, auf welche Stoffe diese Untersuchungen auszudehnen und welche einheitlichen Untersuchungsmethoden zur Anwendung zu bringen sind."

Vergleicht man einstweilen diese „Thesen" mit dem Beschlusse der Versammlung in Danzig, so leuchtet sofort ein, in dem letzteren wird die Beurtheilung des Wassers, wie der Anforderungen namentlich dem Chemiker überwiesen, in den „Thesen" wiegt dagegen der den Bau ausführende Techniker vor und es kommt nur darauf an, wer denn eigentlich das maassgebende Urtheil zu geben hat.

Der Beschluss von Danzig steht auch im vollem Einklange mit den Forderungen der Wasserversorgungscommission in Wien.

Meine Aufgabe betrachte ich keineswegs darin, diesen „Thesen" entgegen zu treten, sondern dieselben vom chemischen Gesichtspunkte zu besprechen, wo sie an den letzteren herantreten.

Vergleicht man beispielsweise die Anforderungen der Wiener Commission mit den Thesen von Grahn, so beginnen die ersteren mit der Beschreibung der Qualität von gesundem Wasser und kommen unter 9, zur Verwerfung von Flusswasser. These 1 und 2 von Grahn beginnen dagegen mit der Leitung des Wassers, fast könnte man sagen dem

Bau derselben; vereint wird die Aufgabe der Wasserversorgung für Nahrung und Wohnung und die einheitliche Zuführung ist der Trennung unbedingt vorzuziehen.

Wenn die Vereinigung beider nach den Grundlagen der Forderungen für reine Nahrung, reines Trinkwasser, möglich ist, wird gewiss auch jeder chemische Sachverständige diese für wünschenswerth erachten und in wie vielen Orten hat man, oft nach langem, mühevollen Suchen, es auch erreicht; aber sicher steht diese Forderung sanitätlich in zweiter Linie, die erste muss die Beschaffung eines guten Wassers als Nahrungsmittel sein und unter allen Umständen muss dies festgehalten werden, selbst bis auf die Forderung einer zweiten gesonderten Leitung für das Trinkwasser.

Fast möchte man dabei einwenden, dass die gegentheilige Auffassung überhaupt davon ausgehe, Wasser gar nicht zu trinken, wie man gerade in den Städten mit Flusswasserleitung wie häufig es hört. Ich habe da und dort das filtrirte Flusswasser probirt und fast stets von Erwachsenen die Kritik gehört, dass das Wasser doch sehr schön klar und farblos sei, wenn man gerade zu dieser glücklichen Periode Probe nahm; es wurde gekostet und als geschmacklos befunden, aber lau in warmer Zeit und nicht schmackhaft. Bei dem so gegegeben Einwand wurde alsbald ernst oder heiter zugefügt: nun wer wird denn Wasser trinken?

Dies ist der Punkt, gegen welchen die Gesundheitspflege zu kämpfen hat; das Wasser trinken unsere Kinder als unentbehrliches Nahrungsmittel, trinken die armen Leute, unter denen wir die Heerde der ansteckenden Krankheiten finden, und somit ist keineswegs die Wasserleitung oder einheitliche Leitung von Trink- und Nutzungswasser voranzustellen, sondern bei der Verwerthung zur Nahrung eben die möglichst beste Beschaffenheit des Nahrungsmittels selbst.

These 3 fertigt nunmehr die Qualität des Wassers dahin ab, dass bis jetzt keine absoluten Grenzwerthe für die erlaubte und unschädliche Menge fremder Bestandtheile aufgestellt werden könnten, und als Hauptsache angesehen werden müsse, dass durch die Art der Anlage eine Verunreinigung

durch animalische, namentlich excrementielle Stoffe ausgeschlossen ist.

These 5 erklärt sodann, dass Quell-, Grund- und filtrirtes Flusswasser die gestellte Aufgabe zu erfüllen vermögen; These 8 spricht es für dringend erwünscht aus, dass wiederholte, etwa monatliche Wasseruntersuchungen anzustellen seien, da erfahrungsgemäss die Qualität des Wassers einen Wechsel unterworfen sein kann.

Die zwischen liegenden Thesen beziehen sich wieder auf das Technische, auf die Menge und Abgabe des Wassers, auf die Anlagekosten, wobei die billigste Anlage den Vorzug verdient.

Der Unterschied in der Auffassung tritt hier wiederum deutlichst hervor, von der Mischung des Wassers ist eigentlich kaum die Rede und die mühevollen Arbeiten über Wasseruntersuchungen in Berlin, Brüssel, Wien, London, Thüringen werden damit abgefertigt, dass man sichere Grenzzahlen noch nicht kenne.

Dies ist glücklicherweise seit Jahren nicht mehr der Fall und gewiss ist es für einen Ingenieur kein Vorwurf, wenn ich verlange, dass diese Beurtheilung eben Chemikern zu belassen ist; Chemikern, welche sich der Aufgabe der Gesundheitspflege widmen.

Sowohl die Wiener Commission, wie der Congress in Brüssel, wie Pettenkofer, Kubel u. A. mehr haben gewisse Grenzen festgestellt für gutes und nicht brauchbares Trinkwasser, zuletzt habe ich es versucht, Grenzzahlen in gewisser Dehnbarkeit auszusprechen, wie sie jetzt fast überall angewendet werden. Aber diese Grenzzahlen können nie feste sein, da die Mischung des Wassers abhängig ist von den örtlichen Einflüssen, von dem Gebirge, ganz abgesehen von den unter allen Umständen verwerflichen Zuflüssen aus den oberen Erdschichten.

Diese Nachweisungen gehören nur dem Chemiker und gewiss ist es keiner Frage mehr unterworfen, dass wir jetzt mit wissenschaftlicher Schärfe antworten können, sobald das

Material dem damit vertrauten Chemiker vorliegt, aber dann gehört auch das Urtheil demselben Sachverständigen zu.

Was würde der Ingenieur, der Verwaltungsbeamte sagen, wenn eine zufällig vorhandene Mehrzahl von Chemikern die Weite der Leitungsröhren, die Lage derselben, die polizeilichen Anordnungen und dergl. begutachteten und mit der Floskel abfertigten, Normativbestimmungen existiren nicht darüber. Wie hier jeder einzelne Fall nur von Sachverständigen zu beurtheilen ist, so auch bei den Wasseruntersuchungen. Es genügt z. B. nicht, dass irgend ein beliebiger Chemiker eine Analyse des Wassers macht und nun der Bau- und Polizeibeamte das Resultat begutachtet; das ist und muss ja das Ziel des Vereins der deutschen Gesundheitspflege sein, diese neue Abzweigung der Naturforschung und Technik durch thatsächlich Sachverständige ausbauen zu lassen.

Mag hier ein Vorwurf Platz finden, den ich von Anfang an diesen wichtigen Zusammenkünften gemacht habe.

Es finden sich Techniker u. s. w. zusammen, alle von dem Streben erfüllt, die Gesundheitspflege zu fördern, anstatt nun aber in Sectionen die einzelnen Zweige zu berathen, in welchen die Sachverständigen gemeinsam ihre Meinungen austauschen und für die allgemeinen Sitzungen mehr allgemein verständliche Vorträge ohne weitere Debatte zu wählen, trägt ein Mediciner, ein Chemiker, ein Verwaltungsbeamter eine specielle Besprechung über einen, vielleicht sehr wichtigen Gegenstand vor und bunt durcheinander verwirft der Verwaltungsbeamte Resultate der chemischen Untersuchung, Forschungen der Medicin, erklärt der Eine jede stehende, nicht laufende Quelle für Grundwasser, der Andere alles Grundwasser für Quellwasser u. s. w. In der einen Versammlung erörterte ein Arzt mit grosser Sachkenntniss seinen Standpunkt bei ansteckenden Krankheiten, seine Anforderungen an die Verwaltungsbehörden. Da opponirt ein hoher Verwaltungsbeamter in sehr derber Weise und wirft dem medicinischen Sachverständigen rein locale Erfahrungen vor, die eben nur örtliche Bedeutung haben sollten. Ein anderes Mal wird der Forderung des Chemikers, dass nur chemischen Sach-

verständigen die Beurtheilung der Qualität des Wassers zustehe, entgegnet, man könne auch Waschweiber und Brauer benutzen, das spräche besser für das Publicum u. s. w. Endlich wird abgestimmt und was da für richtige Resultate erzielt werden können, ist wohl zu denken und rein von den zufällig Anwesenden abhängig, deren Mehrheit wie oft die Frage in ihrer gesammten Bedeutung gar nicht wissen können.

Vergleiche ich hiermit die Einrichtungen bei den allgemeinen Naturforscherversammlungen, so sind eben hier die Fachsectionen diejenigen, wo die eigentlichen Fachfragen behandelt werden und sicher wird auch hier bald die Section für Gesundheitspflege in weitern Abtheilungen für Chemie, Medicin, Technik, zerfallen müssen.

In einer Versammlung für die Bekämpfung der Cholera wurde ganz ernsthaft von medicinischer Seite die Frage aufgeworfen, ob Eisenvitriol desinficire?

Bei der Debatte bat ein aus Ungarn zugekommener Arzt die Versammlung dringend, ja den Eisenvitriol als Desinfectionsmittel zu belassen, weil es ihm die grösste Mühe gekostet habe, die Behörde in Ungarn zur Anwendung dieses Mittels zu bringen. Nach langer und stürmischer Besprechung, bei welcher auch nicht ein Wort über die chemische Wirkung des Eisenvitriols oder der Metallsalze überhaupt fiel, wurde mit sehr geringer Mehrheit dem Eisenvitriol die desinficirende Eigenschaft belassen! Der Beschluss wird sich in den Acten der Choleraconferenz zu Weimar finden!

Zu solchen ungereimten Aussprüchen muss es führen, wenn Leute Urtheil geben über Dinge, welche nicht in das eigene Gebiet des Wissens gehören, wenn sie scheinbar auch sehr nahe liegen.

Jeder Chemiker wird die Wirkung des Eisenvitriols als Metallsalz gegenüber den die Fäulniss erregenden und erhaltenden Eiweisstoffen experimentell beweisen können, wie die desoxydirende Wirkung des Eisenoxyduls, die Bindung des Ammoniaks durch die Schwefelsäure u. s. w., und soweit die Kenntnisse reichen, sind gerade die Producte der Fäulniss und die damit verbundenen Organismen als Heerde der

Ansteckungsstoffe zu betrachten. Jedes Gegenmittel der Fäulniss ist auch Desinfectionsmittel und kann in seinen Eigenschaften und Wirkungen durch Majoritätsbeschluss nicht angegriffen werden!! Eben so gut könnte man durch einen solchen Act einen Lebenden für todt erklären.

So auch bei der hier zu erörternden Frage über das Trinkwasser. Der Ingenieur mag die Weite und Länge, die Legung der Wasserleitungsröhren bestimmen, den ganzen Bau leiten, vereint mit dem Verwaltungsbeamten die Kosten erörtern, die Wassermenge beurtheilen, der Arzt mag den Standtpunkt der Gesundheitspflege für Reinigung durch Wasser, für die Verwendung des letzteren als Nahrungsmittel vertreten, aber die Qualität festzustellen und die Frage zu erledigen, ob dies Wasser den Ansprüchen der Gesundheitspflege örtlich entspricht, ist Sache des Chemikers und ich denke, es kann schon heute nicht mehr der Vorwurf erhoben werden, dass die Chemie hier nicht reichlich vorgearbeitet habe. Wird Jedem der hier eingreifenden Theile sein bestimmendes Urtheil in seinem Fache zugestanden, so wird auch bald eine Verständigung möglich sein, aber nicht durch Majoritätsbeschluss einer zufällig zusammengewürfelten Versammlung!

Die auf solchem Wege erzielten Anforderungen der Wiener Commission an „gesundes Wasser" sind demnach noch völlig in Geltung und der hier mit beurtheilende Arzt mag dieselben studiren und dann urtheilen.

Ein „gesundes Wasser" soll klar, hell und geruchlos sein und nur wenig feste Bestandtheile enthalten, durchaus keine organisirten. Der Sanitätscongress in Brüssel nahm an, dass nicht mehr als 50 Th. fester Rückstand — Abdampfrückstand — in 100000 Th. Wasser enthalten sein sollte. Meine Untersuchungen führten zu den Zahlen 10—50, d. h. entsprechend der normalen Schwankungen bei reinen Quellen verschiedener Gebirgsformation.

Die Härtegrade sollen nicht mehr als 18 betragen; ich erwies sie höher in dolomitischer Formation und legte desshalb mehr Werth auf die schwefelsauren Salze, die Chloride,

welche in selteneren Fällen, bei Gypsquellen, Soolquellen, auch natürlich in grosser Menge vorkommen, gewöhnlich aber auf ungehörige Zuflüsse zurückzuführen sind, sobald sie sich steigern. Als Grenzzahlen gab ich für Chlor 0,2 — 0,8, für Schwefelsäure 0,2 — 6,3.

Die Salpetersäure wurde bald als besonderes Merkmal für die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen erklärt und von der einen Seite als Grenzzahl 0,4 für 100000 Th. Wasser ausgesprochen; ich bewies, dass reine Quellen, selbst des Kalkgebietes, noch weit weniger, z. B. 0,05, davon enthalten.

Die organische Substanz wurde von Pettenkofer durch die Zahl 5 für 100000 Th. Wasser begrenzt; die Untersuchungen von Kubel führten schon zur Zahl 3, meine Prüfungen ergaben bei reinen Quellen kaum 1 Th., entweder noch weniger oder wenig mehr.

Doch alle diese Annahmen, die ich nur flüchtig hier erwähne, müssen, um ihre Bedeutung kennen zu lernen, ausführlicher studirt werden, wenn irgend Jemand, selbst ein Chemiker, Urtheil fällen will. Diejenigen Arbeiter, welche zu diesen Resultaten gelangten, haben genug Mühe darauf verwendet, um verlangen zu können, dass man bei der Erledigung örtlich so wichtiger Fragen diese Forschungen genau beachte.

Für Laien ist hier zu bemerken, dass man ja dabei unterscheide, die Untersuchungen über Methode und die auf das Leben anzuwendenden Resultate. Die ersteren haben vielleicht grosse oder auch sehr geringe Bedeutung für den Chemiker, die letzteren allein für den Techniker, Arzt, Verwaltungsbeamten. Für letzteren Zweck wurden seiner Zeit meine mehrfach genannten „Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers“ abgefasst und zwar direct in Folge von Aufforderung der Behörden. Desshalb findet sich da auch wenig oder nichts über die Methoden der Untersuchung vorgeführt.

Wenn z. B. Frankland seine Untersuchungen über salpetrige Säure, oder Salpetersäure, oder organische Substanz

u. s. w. so oder so ausführt, die Resultate dann, um sie anschaulicher zu machen, auf excrementelle Stoffe überträgt, so sind dies für den Chemiker wichtige Fingerzeige bezüglich der Auffassung und Untersuchungsweise dieses berühmten Forschers; wenn der Eine mehr Gewicht auf die Gegenwart der salpetrigen Säure legt, besondere Prüfungen auf Ammoniak für nöthig erklärt, so lässt sich darüber streiten, aber dies berührt nicht im Mindesten die wissenschaftlich zu stellende Frage, was ist reines Quellwasser, oder, wie die Wiener Commission es ausdrückte, gesundes Wasser.

Der Versuch, in den reinen Gebirgsquellen brauchbare Grundlagen zur Beurtheilung zu erlangen, wurde wohl zuerst von mir ausgeführt, weil ich in der That nicht weiss, wo sonst Anhalt gesucht werden kann; erst durch diese von der Natur gegebenen unangreifbaren Beispiele, wird es möglich, die örtlichen Einwirkungen und Zuflüsse, die Vorkommnisse im Flachlande zu erkennen. Die daraus entwickelten und in meinen Grundlagen kritisch beleuchteten sog. Grenzzahlen sind nicht Hypothese oder willkürliche Annahme, sondern das Ergebniss von Tausenden von Untersuchungen, theils von mir, theils von einer grossen Zahl anderer Chemiker ausgeführt, sei es hier oder in England, Frankreich u. s. w.

Die Bedeutung derartiger einfacher Grundlagen wird wie oft nicht erkannt oder missverstanden, so finde ich dies namentlich in der rein örtlich gehaltenen, neuesten Brochüre von F. Wibel über die Fluss- und Bodenwässer Hamburgs. Nach der Durchsicht derselben kann ich kaum glauben, dass derselbe meine Grundlagen studirt hat! Ganz abgesehen von den Ausdrücken über meine Untersuchungen, wie „leicht“ „rigoros“ u. s. w. u. s. w., von denen ich thatsächlich nicht weiss, wie ich zu dieser Ehre gelange, liegt ein Missverständniss der ganzen wissenschaftlichen Auffassung vor.

Die von mir aufgestellten sog. Grenzzahlen beziehen sich eben auf reine Quellen, die in unmittelbarer Nähe von Hamburg wohl schwerlich zu finden sind; Wibel wendet sie so an, als ob dieselben einfach zur Verwerfung von Wasser als Genusswasser dienen sollten, sobald irgend eine

Zahl überschritten werde!! und makelt mit verschiedenen Ausdrücken bald da, bald dort herum, es sei falsch, so rigoros an einem Bestandtheile fest zu halten und dergl. mehr, woraus klar hervorgeht, dass meine Absicht, eine wissenschaftliche Grundlage zur Beurtheilung des Trinkwassers zu geben, mindestens nicht verstanden worden ist. Wenn ich auch hier und da die Ausdrücke gebrauche „Grenzzahlen für gutes, für brauchbares Trinkwasser,“ so beziehen sich diese natürlich nur auf die Besprechung der reinen Quellen und sicherlich wird jeder näher Einblick Nehmende sich überzeugen, dass bei der Abhandlung der einzelnen Substanzen den Schwankungen der Vorkommnisse Rechnung getragen wird. Vielleicht sprechen Beispiele deutlicher.

In T. ergaben die zur Leitung in Aussicht genommenen Quellen bei sonstiger Reinheit 2—4,6 Th. organische Substanz; es wurde eingewendet, dass reine und gefasste Quellen kaum mehr als 1 Th. (Grenzzahl von mir) enthielten und die sofort angestellten Untersuchungen in Fassung und Isolirung ergaben bald Wasser mit 0,5 Th. organischer Substanz; sie erwiesen also richtig die frühere Steigerung als äussere Verunreinigung.

In K. fanden sich im Flachlande 15, 10, 8, 6, 2 Th. organische Substanz; die letztere Menge wurde natürlich als Bild für die dort zu erlangende Reinheit gewählt und nach vielen Versuchen auch erreicht, nachdem man allerdings weiter entfernt die Quellen gesucht hatte.

In D. enthielt das durch Bohrung erhaltene Wasser gegen 2 Th. Chlor; reine Quellen haben kaum 0,2—0,8 Th. (Grenzzahl); durch weitere Versuche wurde jedoch erwiesen, dass dieses Chlor von natürlich zutretendem Chlornatrium herrühre, nicht von Verunreinigung und sanitätlich ist gegen diesen Gehalt gewiss nichts einzuwenden.

Ohne die Kenntniss der Mischung reiner Quellen, und namentlich reiner Quellen der jeweiligen Gebirgsformation würde eine richtige Beurtheilung nicht möglich sein und es kommt nur auf eine nothwendige Sachkenntniss an, um sie zu verwerthen.

Nachdem ich vor Jahren, allerdings ohne behördliche Meldung, gewagt hatte, einmal die Wasserwerke Hamburgs zu besichtigen und mit grosser Mühe auch den schönen Aussichtsthurm bestiegen hatte, wurden mir von den dortigen ausführenden Technikern die Filtrirapparate oder Teiche gezeigt und versichert, dass nur so filtrirtes Wasser Hamburg erhalte. Durch einen befreundeten Hamburger Chemiker lies ich sodann mir Wasser der Elbe, oberhalb der Wasserkunst entnommen, senden und an demselben Tage auch eine Probe des filtrirten Wassers, um den Einfluss des Filtrirens kennen zu lernen; ein Gleiches that ich in Magdeburg. Meine Resultate bestätigten vollständig diej. von Frankland, dass nur eine mechanische Reinigung erlangt werde und oft diese nur theilweise und auch die von mir recht gern anerkannten, mühevollen Versuche von Wibel, Gilbert u. s. w. gaben kein anderes Ergebniss. Um aber das Elbwasser dennoch als brauchbar hinzustellen, wird an den Grenzzahlen für reines Trinkwasser gemakelt, werden neue und neueste Filtrirmethoden in Vorschlag gebracht, so namentlich diejenige mit schwammigen Eisen, welche sofort die doch gewünschte Reinheit liefern soll.

Wer unbefangen diese Besprechungen der Hamburger Verhältnisse liest, kommt sehr bald zu der Ueberzeugung, dass dies eben rein örtliche Beziehungen sind, die, so wichtig für den Ort, doch nur einen Theil der gesammten Forschung selbst ausmachen.

Die Wiener Commission verlangte ferner, dass ein „gesundes Wasser“ in den verschiedenen Jahreszeiten, in dem chemischen Bestande, wie in der Temperatur nur innerhalb enger Grenzen schwanke. Verunreinigende Zuflüsse jeder Art sollen fern gehalten werden, wegen diesen nicht erfüllten Bedingungen sei filtrirtes Flusswasser nicht verwendbar.

Alle diese Forderungen sind bestimmt richtig und von jedem Einsichtsvollen anerkannt worden. Um nun aber bestimmtere Beweise zu erhalten, habe ich jahrelang alle Monate das Wasser der hiesigen Saale (nicht der Hamburger

Elbe), vor der Stadt entnommen, ebenso wie eine hiesige aushaltende, starke, laufende Quelle und einen in einem Garten der Vorstadt belegenen Pumpbrunnen untersuchen lassen. In der 3. Auflage meiner Grundlagen sind die Ergebnisse aufgeführt, ebenso im Archiv der Pharmacie 1874. Bd. 204. S. 103 u. f., hinsichtlich der einzelnen Analysen auf diese Angaben verweisend, mögen hier nur die Schwankungen wiederholt werden.

Temperatur in Graden nach Celsius.

	höchste.	niedrigste.	Differenz.
Quelle	10,8° d. 27/8	9,5° d. 26/5	1,3°
Flusswasser	18,9° d. 30/7	1,4° d. 1/1	17,5°
Pumpbrunnen	11,0° d. 2/10	6,4° d. 28,2	4,6°

Organische Substanz.

Quelle	0,16	1,26	1,10
Flusswasser	0,93	4,10	3,17
Pumpbrunnen	1,78	6,30	4,52

Chlor.

Quelle	0,52	1,15	0,63
Flusswasser	0,57	2,17	1,60
Pumpbrunnen	8,28	17,74	9,46

Härte.

Quelle	13,59	18,49	4,9
Flusswasser	2,30	11,69	9,39
Pumpbrunnen	45,20	60,42	15,22

Es mag sein, dass die Schwankungen der Wärmegrade bei dem Ausflusse der Elbe und der Nähe des Meeres geringer sind, aber immerhin erwiesen auch die Analysen des Elbwassers, wie bei jedem Flusse, der nicht am Ursprunge der Quellen untersucht wird, höchst ähnliche Verschiedenheiten.

Vom Jahre 1875 liegen in der Veröffentlichung von Wibel 3 Untersuchungen vor, die ersten 2 von H. Gilbert, die letzten von F. Wibel selbst. Es wurden gefunden in 100000 Th. Wasser:

	19. Juli.	31. Aug.	3. Dec.
Chlor	3,55	5,46	2,03
Schwefelsäure	3,90	2,95	3,50
Organische Substanz	2,10	3,32	13,60

Die ersten beiden Bestimmungen der organischen Substanz sind Glühverlust, eine Methode, welche hier schon desshalb nicht anwendbar ist, weil bei Flusswasser sehr häufig leicht flüchtige organische Substanzen vorkommen.

Meine Untersuchung des Elbwassers von 1870 ergab 2,97 Chlor, 2,40 Schwefelsäure und 17,45 organ. Substanz, demnach sehr übereinstimmende Zahlen.

Der Wechsel in der Mischung eines Flusswassers ist füglich auch ohne chemische Untersuchung wohl denkbar; der Einfluss des feuchten oder trocknen Wetters und namentlich der oft gar nicht zu berechnenden Zuflüsse kommen in Betracht und sind der Anlass, selbst klar filtrirtes Flusswasser nicht als Nahrungsmittel im Sinne der Gesundheitspflege hinzustellen. Einmal dürfte nach der jetzigen Kenntniss der Lage die Farblosigkeit und Klarheit eines Wassers überhaupt nie als Beweis der Reinheit desselben allein gebraucht werden, ebenso wenig wie der Geschmack und die Geruchlosigkeit. Die allein sicheren Handhaben zur Werthbestimmung liegen in der chemischen Analyse, wenn nöthig in öfters zu wiederholenden chemischen Untersuchungen. Dass man die Grenzzahlen für reines Quellwasser nicht ohne Weiteres auf Flusswasser übertragen kann, ist wohl auch verständlich, da Flusswasser eben kein unverändertes Quellwasser mehr ist; es treten aber auch noch die anderweitigen Forderungen der möglichst gleichen chemischen Mischung hinzu, der gleichen Wärmegrade u. s. w. Kurz bei der Beurtheilung muss jeder Fall nach allen Seiten hin erwogen werden und setzt die genaue Kenntniss der bis jetzt gewonnenen Resultate der Untersuchungen voraus.

Wie wenig Orte werden sich nach diesen eng begrenzten Anforderungen an gutes Trinkwasser mit reiner Quelle versorgen können? Dies wird natürlich stets als wichtigster Einwand gegen derartiges Verlangen erhoben und dennoch

halte ich nach meinen Erfahrungen die Forderung vollkommen aufrecht. Zunächst möchte ich einer irrigen Auffassung entgegen treten, als ob Quellen nur in den Gebirgen oder am Fusse derselben auslaufend vorkommen könnten. Dies ist durchaus nicht der Fall, wie oft habe ich auf flachem, dem Gebirge fern gelegenem Lande bei der Erbohrung von Brunnen starke, nie versiegende Quellen finden sehen. Der Wald hält auf dem flachen Lande, so gut wie auf dem Gebirge, die Feuchtigkeit zurück und führt dieselbe den tieferen Erdschichten zu. Undurchlassende Thonschichten oder durchlassende, sandige Erde geben besondere, Wasser scheidende Schichten, reinigen ebenso, wie das hohe Gebirge, und die so gewonnenen Quellen sind keineswegs mit dem gewöhnlich als Grundwasser bezeichneten Wasser der obersten Erdschichten zu verwechseln.

Auch hier giebt die chemische Untersuchung Aufschluss! Die Quelle wird eine möglichst gleich bleibende Mischung und Wärme zeigen, das Schichtenwasser steigt und fällt und ändert darnach seine Bestandtheile in Qualität und Quantität. Gewöhnlich liegen diese Quellen etwas tiefer, nach Durchsinken der oberen lockeren oder festen Erdschichten, oft treten sie auch bis zu Tage herauf. Die eigentlichen Tiefbrunnen, artesische, zähle ich unter diese Quellen nicht; wiederholt ist es gelungen, bei derartigen Quellen im Flachlande dennoch einen Zusammenhang mit äusserst fern gelegenen Gebirgen zu erkennen.

Die in Düsseldorf vorgelegten Thesen enthalten nun den Satz: „Quellwasser, Grundwasser, filtrirtes Flusswasser vermögen die gestellte Aufgabe zu erfüllen; welche Art von Wasserversorgung im einzelnen Falle den Vorzug verdient, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab.“

„Unter sonst gleichen Qualitäts- und Quantitäts-Verhältnissen ist dem Wasser der Vorzug zu geben, welches

a) durch die Sicherheit und Einfachheit der Anlage die grösste Garantie für den ungestörten Bezug bietet,

b) den geringsten Aufwand an Anlage- und capitalisirten Betriebskosten erheischt.“

Schon früher wurde auf den hier überall hervortretenden technischen Gesichtspunkt hingewiesen, dass Kosten und Betrieb hervorgehoben werden, während dieselben vor dem gesundheitlichen Standpunkte zurücktreten müssen; aber sehr gern unterschreibe ich auch diese Sätze, sobald dem zweiten Satze: „Unter sonst gleichen Qualitäts- und Quantitätsverhältnissen“ die gebührende Wichtigkeit beigemessen wird. Bis jetzt ist mir, abgesehen von einigen reinen Gebirgswässern in England und Nordamerika noch kein Fall bekannt, wo eine derartige, gleichbleibende Beschaffenheit in Wärme und Mischung bei Fluss- oder Grundwasser vorgefunden wurde, wie sie eben nur thatsächliche Quellen besitzen. Sollte nun ein besser qualificirtes Wasser, d. h. ein gesundes Wasser nach der Wiener Commission, vorhanden sein, aber nicht in ausreichender Menge, gleichzeitig aber weniger gutes Wasser im Ueberfluss, so wird dadurch letzteres gewiss nicht besser, d. h. gutes Nahrungsmittel, sondern vom Standpunkte der Gesundheitspflege würde vielleicht eine Theilung der Leitung, d. h. eine zweifache für Nahrung und Nutzung, zu verlangen sein. Techniker und Verwaltungsbeamte werden wahrscheinlich der Kosten wegen gegen diese Theilung sein, die doch immer selbstständig Beschluss fassende Gemeindebehörde am Ende auch die Leitung von filtrirtem Flusswasser beschliessen, aber dies ändert doch wirklich nicht die sanitätliche Forderung! Techniker und Behörden beschliessen vielleicht später noch einmal die Aufsuchung von wirklichen Quellen, wie z. B. in Halle a/S., wo zuerst das Flusswasser in Gebrauch gezogen und nach Erkenntniss der Lage recht wohl auch Quellen erschlossen wurden. Der wohlthätigste Einfluss auf den früher so übel berufenen Gesundheitszustand dieser Stadt zeigte sich in kürzester Zeit, die Sterblichkeitsziffer sank sofort sehr wesentlich herab.

Die 8. These will den erfahrungsgemäss eintretenden Wechsel der Qualität des Wassers durch regelmässige, etwa monatlich stattfindende chemische Untersuchungen festgestellt haben. Wesshalb? Bei eigentlichen gut gefassten Quellen ist es nicht nöthig und würde nur bei eintretenden, oder

vermuthlichen Fehlern der Leitung eine Bedeutung haben. Diese „dringend erwünschten“ Untersuchungen haben demnach nur Bedeutung für die wechselnden Mischungen bei Flusswasser oder nahe der Oberfläche entnommenen Grundwasser, welche vom Standpunkte der Gesundheitspflege aber an und für sich bekämpft werden müssen als Material zur Nahrung.

Wird nun, wie seither in Hamburg vorgekommen, zu sehr über Qualität des Leitungswassers geklagt, so beweist die chemische Untersuchung die Mängel oder man lässt sogar auswärts nach Organismen suchen; sofort sollen die Filtrirvorrichtungen erneut, vervollkommnet werden; bei ungelegener Zeit geht dies auch nicht immer so rasch, kurz der Einwände giebt es viele, die sich Jeder selbst zusammen reimen kann.

Sehr gern wird auch meinerseits zugestanden und ist auch in Danzig vom Referent, wie Correferent ausgesprochen worden, dass viele und namentlich grosse, in der Ebene gelegene Städte auf Entnahme von Flusswasser angewiesen sind und ist keine andere Wahl, dann ist es gewiss anzuerkennen, wenn durch oft wiederholte Prüfungen, durch Verbesserungen in der Filtration der möglichste Grad der Reinheit erstrebt wird. Aber dieses Verhältniss muss für die ganze Frage nach der Beschaffenheit von „gesundem Wasser“ immer als Ausnahmefall dastehen.

Die Brochüre von Wibel über Hamburg enthält die Analysen von Wasser einiger tief erbohrten Quellen aus der Nähe von Hamburg, welche theilweise grosse Reinheit besitzen und, wenn genügend in Menge, gewiss Anlass geben müssten zur zweiten Leitung für Trinkwasser. Fraglich würde es immer noch sein, ob nicht Hamburg, wie London, Wien u. s. w. aus weiter Ferne genügend mit gutem Quellwasser zu versorgen wäre; welche grossartigen Leitungen haben nicht die Römer schon erbaut!

Was mich hier besonders zur Besprechung der Sachlage veranlasste, ist die wiederholt beobachtete Handhabung solcher Fragen von Seiten der Techniker. In eine Stadt, welche

Wasserleitung dringend nöthig hatte, wird ein sachverständiger Techniker herbeigerufen; derselbe giebt Auftrag, nach Quellen auf dem nicht zu fern gelegenen Gebirge zu suchen und sie chemisch prüfen zu lassen. Kaum wird die Absicht ruchbar, hier eine Leitung zu bauen, erscheint ein zweiter Wassertechniker und lächelt, als gewandter Geschäftsmann, über den ersten, das vorbeifliessende Wasser biete ja überreich Material, gut filtrirt und das Nahrungsmittel ist fertig. Im Kleinen wird der wohl gelingende Versuch vollführt, wozu bei der Klar- und Farblosigkeit noch chemische Prüfung! Das Wasser ist weicher, als alle umgebenden Quellen. Ein dritter Techniker verwirft doch die Filtration, besser sei Grundwasser, welches direct neben dem Flusse entnommen werden könne. Man findet auch überreichlich Wasser und nun heisst dies Quellwasser. Stellt man sich in die Lage der Gemeindebehörden, welche nicht nur die Gesundheit des Ortes im Auge haben, sondern auch das Geld liefern müssen, so kann man sich wohl denken, in welche unangenehme Situation sie gerathen. Jeder Techniker stellt sich als Hauptsachverständiger vor, jeder schreibt Brochüren über den Fall und der Sieg fällt meistentheils dem geringeren Kostenpunkte zu, um in Jahren dann zu weit grösseren Ausgaben zu führen.

Bei dem grossen Geldaufwande, welcher jeder Gemeinde hierbei zufällt, wenn auch bald gut rentirend, müsste der Behörde, wie dem Techniker daran gelegen sein, die Frage allseitig erwogen zu sehen und gesundheitlich ist stets das möglichst reinste Quellwasser vorzuziehen.

Sehr allgemein und mit Recht liegt die Entscheidung in den Händen des Arztes, des Vertreters der Gesundheitspflege, welchen ich stets als Collegen des chemischen Sachverständigen betrachte. Bei der Neuheit der besonderen Studien der Gesundheitspflege ist es kein Vorwurf, wenn derselbe nicht volle Einsicht hierin besitzt, aber verschaffen kann er sich dieselbe, wenn er in diesem Falle sich mit sachverständigen Chemikern in Verbindung setzt, oder dem eigenen Studium der Materialien einige Zeit widmet.

Dieser oder jener medicinische Sachverständige wendet nun ein, da oder dort, im eignen Wohnort, trinken die Leute schon längst Flusswasser ohne Nachtheil. Auch dies kann kein Feind des Besseren sein! Die Erfahrungen über den Einfluss des Wassers bei Epidemieen haben, um auch diesen Gesichtspunkt zu berühren, ergeben, dass das Wasser äusserst leicht Verbreiter der Ansteckungsstoffe sein oder werden kann, dass in solchen Fällen sogar ungemein häufig es möglich war, den Heerd der Krankheit auf Wasser, sowohl fliessendes Wasser wie stehendes zurückzuführen.

Dies der Grund, warum man, auch schon von Seiten der Wiener Commission, verlangte, fremde, verunreinigende Zuflüsse fern zu halten von „gesundem Wasser.“ Es ist dies eben so wenig bei Schicht- oder Grundwasser möglich, wie bei Flusswasser, da beide unbedingt den Zuflüssen der äusseren Umgebung ausgesetzt sind. Quellen können dagegen mit Umsicht leicht diesen Einflüssen gänzlich entzogen werden.

Fragt man aber nach den eigentlich ansteckend wirkenden Substanzen, so ist es bis jetzt noch nicht gelungen, bestimmte Beweise zu erhalten. Dies ist sicher ein Umstand, der zu um so grösserer Vorsicht zwingt. Theils treten unbestreitbar niedrigste Organismen auf und wirken mit zur Verbreitung der Epidemie, sie erzeugen sich stets in mehr verunreinigtem Wasser, theils scheinen selbst leicht veränderliche, chemische Stoffe aufzutreten und abermals findet man diese reichlich in der grösseren Menge organischer Substanz, so dass an und für sich sonst unschädliche Materien durch unbekannte Einflüsse schädlich zu werden pflegen. Bei reinen, gut gefassten Quellen sind solche nachtheiligen Beobachtungen noch niemals gemacht worden. Würde man sich örtlich auch für Flusswasser als Nahrungsmittel entscheiden und es noch länger unschädlich verwendet haben, so ist es nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen immerhin geeignet, leicht nachtheilige Zuflüsse aufzunehmen, nachtheilige Umänderungen zu erleiden.

Gern erkenne ich es an, dass man an vielen Orten, so namentlich in Altona, der Reinigung des Flusswassers grösste

Aufmerksamkeit zugewendet hat, dass man im Stande war, dauernd klares, farbloses oder fast farbloses Wasser zu liefern, aber diese Errungenschaft kann unmöglich das Verlangen nach möglichst reinem Quellwasser abschwächen.

In dem Versuche aber, durch Majoritätsbeschluss Grund-, Fluss- und Quellwasser als gleich geeignet hinzustellen, liegt die grosse Gefahr, dass man allgemein die unbestreitbare Bedeutung des Quellwassers als natürliches reinstes Nahrungsmittel zurückstellt und so eine wichtige Aufgabe der Gesundheitspflege, möglichst reinste Nahrung zu suchen, vernachlässigt. Oft genug wird den örtlichen Verhältnissen gemäss es nothwendig sein, von der gestellten Forderung abzuweichen; aber alle derartigen Vorkommen mögen stets in dem Rahmen der örtlichen Erscheinungen bleiben. Wer die Wohlthat eines reinen, gleichbleibenden Quellwassers kennen gelernt hat, wird auch ohne chemische Kenntniss jedes Flusswasser als nothgedrungenes Aushülfsmittel bezeichnen.

Jena im Aug. 1876.

Zur quantitativen Bestimmung des Veratrins und Physostigmins.

Von Mag. E. Masing in Dorpat.

Die bekanntlich von Mayer herrührende Titrirmethode der Alkaloïde mittelst Kaliumquecksilberjodid lässt sich nicht nur auf die isolirten Alkaloïde und ihre Salze, sondern auch, wie Prof. Dragendorff*) nachgewiesen hat, zur quantitativen Bestimmung derselben in einer Anzahl officineller Präparate verwerthen. Ich habe durch die in Folgendem beschriebenen Versuche die Frage zu entscheiden gesucht, ob diese Bestimmungsmethode sich auch auf Veratrin und Physostigmin enthaltende Präparate und Droguen anwenden lasse. Mit Be-

*) Chemische Werthbestimmung einiger starkwirkenden Droguen etc. Petersburg 1874.

rücksichtigung der nicht ganz unerheblichen Löslichkeitscoëfficienten der gefällten Doppeljodide in reinem und angesäuertem Wasser giebt diese leicht und schnell ausführbare Bestimmungsmethode befriedigende Resultate, falls die Untersuchungsobjecte nicht Gemenge mehrerer Alkaloïde enthalten.

Der sonst beobachteten Regel entgegen ist die Löslichkeit beider Doppeljodide in angesäuertem Wasser grösser als in reinem; es empfiehlt sich daher, das Titriren der genannten Alkaloïde in nicht zu säurereichen Lösungen auszuführen. Das Ende der Reaction lässt sich mit möglichster Schärfe bestimmen, wenn eine Probe der vom Niederschlage klar abfiltrirten Flüssigkeit auf zwei Reagenzgläser vertheilt und die durch Zusatz einiger Tropfen Quecksilberlösung in dem einen Glase hervorgerufene Trübung, gegen schwarzes Glanzpapier gehalten, mit dem klaren Inhalt des anderen Glases verglichen wird. In der Nähe der Reactionsgrenze tritt die schwache, milchige Trübung meist erst nach einigen Secunden ein.

Veratrin.

I. Versuche mit reinem Alkaloïd.

Zur Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Reaction wurde sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Veratrin *) in destillirtem Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hinzugesetzt worden waren, auf dem Wasserbade gelöst. Mit reinem Wasser versetzt giebt das so gelöste Veratrin in einer Verdünnung von 1 : 14670, mit der Mayer'schen Lösung (die ich der Kürze wegen weiterhin mit M. L. bezeichnen werde) versetzt, eine noch eben erkennbare schwache Trübung. Nimmt man dagegen Wasser mit einem Zusatz von 1 % Schwefelsäurehydrat zur Verdünnung des Veratrins, so wird die Reactionsgrenze schon bei der Verdünnung 1 : 11400 erreicht.

*) Veratrin, Sabadillin und Sabatrin sind von Herrn Weigelin in unserem Laboratorium rein dargestellt und analysirt worden; diese Präparate benutzte ich zu meinem Titrirversuchen

Nach Mayers*) Angabe fällt jeder C. C. der normalen Titrirflüssigkeit (13,546 g. Quecksilberchlorid und 49,8 g. Jodkalium im Liter) $^1/_{20000}$ vom Aequiv. des Veratrins ($C^{32}H^{52}N^2O^8$ = 592) = 0,0296 g. Die mit Rücksicht auf den Löslichkeitscoëfficienten 1 : 14570 auszuführende Correctur ergiebt 0,000068 g. Veratrin für jeden C. C. der nach beendeter Titrirung vorhandenen Flüssigkeit, welche der durch directe Fällung angezeigten Alkaloïdmenge hinzuzuaddiren sind.

1) 0,4692 g. Veratrin (diese und die folgenden Proben sind bei 110° C. getrocknet), in 125 C.C. Wasser unter Zusatz von 16 Tr. verd. Schwefelsäure gelöst und mit (der genaueren Bestimmung wegen $^1/_2$ normalen) M. L. gefällt, verbrauchten im Mittel von 5, mit je 25 C.C. angestellten Titrirversuchen 6,1 C.C. Reagenz.

$5.\frac{6,1}{2}.$ 0,0296 = 0,4514 + (Corr. 155,5. 0,000068 =) 0,01058 = 0,4620 g.

2) 0,4356 g. Veratrin, mit 15 Tr. verd. Schwefelsäure zu 100 C.C. Wasser gelöst, verbrauchten im Mittel von 4, mit je 25 C.C. angestellten Titrirversuchen 7 C.C. $^1/_2$ n. M. L.

$4.\frac{7}{2}.$ 0,0296 = 0,4144 + (Corr. 128. 0,000068 =) 0,0088 = 0,4232 g.

3) 0,5549 g. Veratrin, mit 20 Tr. verd. Schwefelsäure zu 100 C.C. Wasser gelöst, verbrauchten im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Titrirversuchen 9,1 C.C. $^1/_2$ n. M. L.

$4.\frac{9,1}{2}.$ 0,0296 = 0,5387 + (Corr. 136,4. 0,000068 =) 0,0093 = 0,5480 g.

II. Versuche mit käuflichem Veratrin und veratrinhaltigen Substanzen.

1) Eine Probe angeblich von Merck bezogenen Veratrins, welches aus der Batka'schen Sammlung in den Besitz unseres

*) Chem. News, 1863 p. 159; Pharm. Zeitschr. f. Russland. J. II. p. 502; Dragendorff, Ermittelung der Gifte etc. 2. Aufl. 1876. p. 126. In letzteren beiden Werken ist der Wirkungswerth eines C.C. M. L. = 0,0269 g. Veratrin angegeben, wahrscheinlich durch irrthümliche Versetzung der beiden letzten Ziffern.

Laboratoriums übergegangen ist, 0,7772 g. mit 25 Tr. verd. Schwefelsäure zu 250 C.C. Wasser gelöst, verbrauchten im Mittel von 5, mit je 25 C.C. ausgeführter Versuchen, 5,7 C.C. $\frac{1}{2}$ n. M. L.

$$10.\frac{5,7}{2}.\ 0,0296 = 0,8436 + (\text{Corr. } 307.\ 000068 =)$$

0,02088 = 0,8645 g.

2) Eine halbe Unze frischbereiteter Veratrinsalbe (15,5 g. Fett mit 2 Gran = 0,13 g. Veratrin) aus einer hiesigen Apotheke wurde in einem Kochfläschchen mit Petroleumäther bis zur Lösung des Fettes digerirt, das Alkaloïd mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure ausgeschüttelt und im Scheidetrichter die wässrige Lösung von der Fettschicht getrennt. Die auf 100 C.C. eingeengte Alkaloïdlösung verbrauchte im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Fällungen 2,8 C.C. $\frac{1}{2}$ n. M. L.

$$4.\frac{2,8}{2}.\ 0,296 = 0,1658 + (\text{Corr. } 111,2.\ 0,000068 =)$$

0,00076 = 0,1666 g.

Eine Wiederholung des Versuchs mit der gleichen Menge Salbe ergab dasselbe Resultat. Zwei Gran von demselben Veratrin, mit welchem die Salbe dargestellt worden war, in angesäuertem Wasser gelöst, erforderten die gleiche Menge M. L. wie das vorher der Salbe entzogene Alkaloïd. Es kann mithin der Veratrinsalbe das Alkaloïd nach dem oben angeführten Verfahren vollständig entzogen werden; der gefundene Ueberschuss aber lässt sich aus einer Verunreinigung desselben erklären. —

Dass das käufliche Veratrin meist nicht chemisch rein, namentlich nicht frei ist von Sabadillin und Sabatrin, den beiden anderen bis jetzt in den Sabadillsaamen aufgefundenen Alkaloïden, lässt sich wohl voraussetzen und ist vielfach nachgewiesen worden, indessen kann der aus der Fällung berechnete Mehrgehalt nicht auf die beiden letzteren Alkaloïde bezogen werden. Aus der nachfolgenden Bestimmung des Wirkungswerthes der M. L. gegen Sabadillin sowohl als gegen Sabatrin geht hervor, dass beiden ein grösseres Aeq. zukommt

als dem Veratrin, es müsste mithin eine Mischung der drei Alkaloïde durch eine relativ geringere Menge der M. L. gefällt werden als die gleiche Gewichtsmenge reinen Veratrins. Welcher Natur aber diese Verunreinigung ist, ob sie etwa einem bisher noch nicht isolirten Alkaloïde der Sabadillsaamen oder einem anderen, die M. L. beeinflussenden Körper zuzuschreiben ist, vermag ich vorläufig nicht zu bestimmen.

3) 7,5112 g. von den Kapseln befreite, lufttrockne und fein zerriebene Sabadillsaamen wurden durch wiederholte Digestion mit Petroleumäther entfettet. Der Fettgehalt betrug 1,4186 g. = 18,89 %. Das Pulver wurde mit einer Mischung von 75 C.C. Alkohol von 90 %, 25 C.C. Wasser und 15 Tropfen Schwefelsäure übergossen und in einer Kochflasche mit aufgesetztem Glasrohr auf dem Wasserbade 24 Stunden digerirt, die colirte und filtrirte Flüssigkeit zur Syrupsdicke eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, und der Rückstand mit Wasser zu 100 C.C. gelöst. Vier mit je 25 C.C. angestellte Titrirversuche verbrauchten durchschnittlich 22 C.C. $^1/_{10}$ n. M. L. Das gefällte Alkaloïdgemisch als Veratrin berechnet, ergiebt 3,61 %.

$$4.\frac{22}{10}.\ 0{,}0296 = 0{,}2585 + (\text{Corr. } 188.\ 0{,}000068 =)$$
$$0{,}0128 = 0{,}2713 \text{ g.}$$

Wenngleich eine derartige Prüfung mit M. L. selbstverständlich keinen Aufschluss über das Mengeverhältniss der in den Sabadillsaamen vorhandenen Alkaloïde geben kann, so dürfte die Titrirung doch als Anhaltspunkt benutzt werden können um — nach vorhergegangener Entfettung mit Petroleumäther — die aus verschiedenen Handelssorten der Sabadillsaamen zu erwartende Alkaloïdausbeute approximativ abzuschätzen.

Sabadillin.

Couerbe's*) Analysen des Sabadillins und seines Sulfates führten ihn zur Formel $C^{20}H^{26}N^2O^5$ (Aeq. 374); Weigelin**) leitet aus seinen Analysen des Sabadillins und mehrerer Salze desselben die Formel $C^{41}H^{66}N^2O^{13}$ (Aeq. 794) ab. Nimmt man das von Couerbe aufgestellte Aeq. 374 zur Berechnung des Wirkungswerthes der M. L. gegen Sabadillin, so würde jeder C.C. derselben 1/10000 = 0,0374 g. Alkaloïd entsprechen. Dieser

*) Ann. de Chim. et Phys. T. 52. p. 376.

**) Untersuchungen über die Alkaloïde der Sabadillsaamen. Dissert. Dorpat. 1871.

Factor stimmt mit den Resultaten meiner Titrirversuche besser überein als der aus der Weigelin'schen Formel sich ergebende 0,0397 g. = 1/20000 Aeq. Sabadillin. Die Löslichkeit des Sabadillindoppeljodids in reinem Wasser ist 1 : 17630; die hiernach sich ergebende Correctur für jeden C.C. beträgt 0,00005 g. In Wasser mit 1 % Schwefelsäurehydrat ist die Löslichkeit etwas geringer, 1 : 19300.

1) 0,3782 g. wurde mit Wasser und 13 Tr. verd. Schwefelsäure zu 100 C.C. gelöst. Je 25 C.C. davon verbrauchten im Mittel von 4 Fällungen 5 C.C. $^1/_2$ n. M. L.

$$4.\frac{5}{2}.\ 0{,}0374 = 0{,}3740 + (\text{Corr. } 120.\ 0{,}000057 =)$$
0,00684 = 0,3808 g.

2) 0,3992 g. mit Wasser und 15 Tr. verd. Schwefelsäure zu 100 C.C. gelöst, verbrauchten im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Titrirungen 5,3 C.C. $^1/_2$ n. M. L.

$$4.\frac{5{,}3}{2}.\ 0{,}0374 = 0{,}3964 + (\text{Corr. } 121{,}2.\ 0{,}000057 =)$$
0,0069 = 0,4033 g.

Sabatrin.

Diesem Alkaloïde giebt Weigelin die Formel $\text{C}^{51}\text{H}^{86}\text{N}^{2}\text{O}^{17}$ (Aeq. = 998). Das Quecksilberdoppeljodid desselben ist in Wasser weit löslicher als die entsprechenden Verbindungen der beiden anderen Alkaloïde und zwar scheint die Löslichkeit in reinem und in 1 % Schwefelsäurehydrat haltigem Wasser die gleiche zu sein, nemlich 1 : 2450. Die Correctur für jeden C.C. berechnet sich hiernach zu 0,000408 g. Die geringe Menge des in unserer Sammlung befindlichen reinen Alkaloïdes erlaubte mir nur eine Analyse auszuführen. Aus dem Ergebniss derselben ist ersichtlich, dass jeder C.C. M. L. annähernd $^1/_{30000}$ des Aeq. 998 = 0,03327 g. Sabatrin entspricht.

0,5094 g. mit Wasser und 17 Tr. verd. Schwefelsäure zu 100 C.C. gelöst, verbrauchten im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Fällungen 6,4 C.C. $^1/_2$ n. M. L.

$$4.\frac{6{,}4}{2}.\ 0{,}03327 = 0{,}4259 + (\text{Corr. } 125{,}6.\ 0{,}000408 =)$$
0,0511 = 0,4770 g.

Physostigmin.

Das Material zu meinen Analysen stellte ich aus einem Kilog. feingepulverter Calabarbohnen nach dem von Vée und Leven zuerst angewandten Verfahren (Gmelin-Kraut, Lehrb.

1866. Bd. VII. p. 1982) in folgender Weise dar: Das Pulver wurde mit Weingeist von 95 % bei c. 70° C. erschöpft, der alkoholische Auszug durch Destillation im luftverdünnten Raum vom Weingeist befreit, der Rückstand mit wässriger Weinsäurelösung versetzt und nach der Filtration mit saurem kohlensaurem Kali übersättigt. Das dem Filtrate durch Schütteln mit Aether entzogene Alkaloïd wurde nach dem Abdunsten des letzteren nochmals in wasserfreiem Aether gelöst und im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet. Der Rückstand bildete eine amorphe, gelbliche, firnissartig eingetrocknete Masse, die bei längerem Stehen röthliche Streifen zeigte.

Hesse*) hat das Physostigmin analysirt und ihm die Formel $C^{15} H^{21} N^{3} O^{2}$ (Aeq. = 275) gegeben. Das von ihm ebenfalls dargestellte Quecksilberdoppeljodid hat (nach dem Austrocknen im Exsiccator) die Zusammensetzung $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}, HJ + HgJ^{2}$. Der hieraus sich ergebende Wirkungswerth gegen M. L. = 0,01375 g. = $^1/_{20000}$ Aeq. für 1 C.C. stimmt mit dem Resultate der weiter unten angeführten Fällungsanalysen ganz gut überein. Ueber das Verhalten des Niederschlages zu Lösungsmitteln giebt Hesse an, dass derselbe in Aether und besonders leicht in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sei. Die leichte Löslichkeit in Alkohol habe ich ebenfalls beobachtet, in Wasser aber — namentlich in heissem — ist die Löslichkeit nicht ganz unerheblich: in kochendem Wasser löst sich der frischgefällte Niederschlag im Verhältniss von 1 : 1300. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction gegen M. L. ist in Lösung mit reinem Wasser bei der Verdünnung von 1 : 9500 erreicht, in 1 % Schwefelsäurehydrat enthaltendem Wasser schon bei 1 : 8800. Die aus dem ersteren Factor sich ergebende Correctur ist = 0,000105 g. für 1 C. C. Flüssigkeit.

1) 0,4266 g. des zuerst im Exsiccator und dann bei 100° C. getrockneten Alkaloïds mit Wasser und 16 Tr. verd. Schwefelsäure zu 150 C. C. gelöst, verbrauchten im Mittel von 4. mit je 25 C. C. angestellten Fällungen 9,6 C. C. $^1/_2$ n. M. L.

$$6. \frac{9,6}{2}. 01375 = 0,3960 + (\text{Corr. } 207,6. 0,000105 =)$$

0,02179 = 0,4178 g.

2) 0,2607 g. mit Wasser und 9 Tr. verd. Schwefelsäure zu 60 C. C. gelöst, verbrauchten im Mittel von 3, mit je 20 C. C. angestellten Fällungen 12,2 C. C. $^1/_2$ n. M. L.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 141. p. 82.

$3.\frac{12,2}{2}.\ 0,01375 = 0,25163 + (\text{Corr. } 96,6.\ 0,000105 =)$ $0,01014 = 0,2618$ g.

Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Calabarbohnen führte ich

1) in der Weise aus, dass ich 25 g. der gepulverten Drogue mit 250 C.C. Alkohol von 95 % und 25 Tr. verd. Schwefelsäure im Kochfläschchen mit aufgesetztem Glasrohr vier Stunden lang auf dem Wasserbade kochte, auspresste, filtrirte und in einem c. 70—80° C. warmen Raume bis zur Syrupdicke abdunstete. Der in Wasser zu 100 C.C. gelöste und filtrirte Rückstand verbrauchte im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Fällungen 3,2 C.C. ½ n. M. L.

$4.\frac{3,2}{2}.\ 0,01375 = 0,0880 + (\text{Corr. } 112,8.\ 0,000105 =)$ $0,01184 = 0,09984$ g. entspr. 0,399 %.

2) 25 g. gepulverte Calabarbohnen durchfeuchtete ich zuerst mit 25 C.C. destillirtem Wasser und 25 Tr. verd. Schwefelsäure in einem Kochfläschchen, setzte nach 24stündiger Maceration 225 C.C. Alkohol von 95 % hinzu und kochte die Mischung vier Stunden lang auf dem Wasserbade. Die darauf wie oben behandelte und schliesslich auf 100 C.C. gebrachte Lösung verbrauchte im Mittel von 4, mit je 25 C.C. ausgeführten Fällungen 3,5 C.C. ½ n. M. L.

$4.\frac{3,5}{2}.\ 0,01375 = 0,09625 + (\text{Corr. } 114.\ 0,000105 =)$ $0,01197 = 0,10822$ g. entspr. 0,433 %.

Wie aus der Vergleichung beider Extractionsmethoden hervorgeht, giebt die letztere eine — jedenfalls durch die vorherige Maceration mit angesäuertem Wasser bewirkte — grössere Alkaloïdausbeute. Eine Vergrösserung des Wasserzusatzes aber ist wegen des hohen Stärkemehlgehalts der Drogue nicht zu empfehlen, weil erstens die stärkehaltige Flüssigkeit sehr schwierig und trübe filtrirt, zweitens aber ein grösserer Wassergehalt die Abdunstung der Lösung des erfahrungsmässig leicht zersetzbaren Alkaloïdes wesentlich erschwert.

Meine Ausbeute an Physostigmin aus 1 Kilog. Calabarbohnen betrug 0,7482 g. Nach den Ergebnissen der Alkaloïdbestimmung dieser Drogue mittelst M. L. lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass man durch Anwendung einer dem Charakter des Physostigmins sich besser anpassenden Extractionsmethode zu einer weit günstigeren Alkaloïdausbeute gelangen wird.

Ueber einige Trinkwässer Königsbergs.

Von Apotheker M. Beer.

Diese Untersuchungen sind von mir auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Spirgatis ausgeführt worden und beziehen sich auf das Wasser der renommirtesten Stadtbrunnen, sowie dasjenige der städtischen Leitung und des Pregels.

Die Härte ist nach der Methode von Clark bestimmt worden, das Ammoniak nach derjenigen von Willer, die Salpetersäure nach Reichardt, die organische Substanz nach Kubel; im letzteren Falle ist das Ammoniak zuvor durch schnelles Verdampfen entfernt und ebenso für etwa vorhandene salpetrige Säure eine Correctur des Resultates vorgenommen worden.

100,000 Theile enthielten:

Bezeichnung des Wassers.	Suspendirte Substanz.	Fester Rückstand.	Gesammthärte.	Permanente Härte.	Kalk.	Bittererde.	Chlor.	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salpetrige Säure.	Ammoniak.	Zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchtes Kalipermanganat.	Physikalische Eigenschaften und Mikroskopische Prüfung.
Schlossbrunnen	—	101,9	31,80	11,20	28,84	4,65	13,95	8,61	5,08	—	0,020	1,030	Farblos, schwach trübe, Temperatur 11° C. Noch im September 1874 frei von Organismen, von Mitte 1875 ab mit Algen, Monaden, Vorticellen, Räderthierchen und Wasserflöhen verunreinigt.
Brunnen des botanischen Gartens	—	59,5	20,24	—	18,62	3,72	2,34	6,15	0,31	—	0,019	0,632	Farblos, fast klar, Temperatur 11° C. Oscillaria, Vorticellen.

Pauperhaus-Platzes	1,30	101,2	26,78	—	22,03	3,39	12,42	4,02	8,35	—	0,178	1,962	Gelblich, sehr trübe, Temperatur 9,5—13,5° C. Viel Spirillum und andere Algen.
Brunnen d. hinteren Vorstadt (vis à vis der Löwen-Apoth.)	0,45	188,5	37,50	8,99	31,33	4,40	33,97	11,76	11,36	1,14	0,500	2,190	Weingelb, Temp. 11,2° Räderthierchen, Amöben, Algen.
Wasserleitung vom 12/5. 74.	1,122	16,900	6,86	—	5,96	0,64	0,72	0,76	0,19	—	0,030	2,44	Trübe, von gelblicher Farbe und mehr oder minder modrigem Geruch und Geschmack. Beim Stehenlassen stets einen bräunlich-flockigen Bodensatz absetzend, der neben Eisenoxyd und Humusstoffen, Infusorien (Vorticellen, Amöben) und zahlreiche mikroscopische Algen enthält. Besonders stark gefärbt und mit Organismen verunreinigt waren im Juni d. J. entnommene Proben. Als niedrigste Temperatur während der ganzen Beobachtungszeit wurden 8,5°, als höchste 15,6° beobachtet.
„ 10 12. 74.	0,700	33,166	13,24	—	11,54	1,21	1,42	3,73	0,37	—	0,056	1,40	
„ 22/5. 75.	0,850	22,544	9,45	5,156	7,25	1,51	0,56	1,38	0,13	0,266	0,065	1,93	
Pregelwasser	1,60	15,15	15,16	—	4,14	0,92	0,29	0,68	0,36	—	0,023	2,585	

*) Nicht selten geschieht es, dass die mikroskopischen Organismen übersehen werden. Professor Spirgatis füllt zu ihrer Aufsuchung ein mit Glasstöpsel verschliessbares Cylinderglas, mit etwa 2 Liter Inhalt mit dem zu prüfenden Wasser, drückt den Stopfen ein und lässt es über Nacht stehen. Nach Verlauf dieser Zeit giesst er die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit bis auf etwa ein Weinglas vorsichtig ab, sammelt das rückständige Wasser sammt dem Niederschlage in einem mit Glasplatte zu bedeckenden Spitzglase und lässt unter bisweiligem schwachen Rütteln ungefähr eine Stunde stehen, damit sich die Sinkstoffe im tiefsten Theile des Glases ansammeln. Das überstehende Wasser wird hiervon entfernt und mittelst einer Pipette ein Tropfen des Bodensatzes auf das Objectglas gegeben.

Diese Untersuchungen bestätigen zunächst die Erfahrung, welche man fast überall gemacht hat, wo man der Trinkwasserfrage näher getreten ist, dass nemlich die Brunnen grösserer Städte mit höchst seltenen Ausnahmen den Anforderungen nicht entsprechen, welche an ein brauchbares Trinkwasser gestellt werden müssen. Selbst von gesundheitsschädlichen Organismen ist nicht ein einziger der untersuchten Brunnen frei.

Um so bedauerlicher ist es, dass das Wasser der städtischen Leitung, welches dieser Calamität ein Ziel setzen sollte, dazu ebenfalls nicht im mindesten geeignet erscheint. Seine Temperatur schwankt dafür zu bedeutend und ebenso sein Gehalt an fester Substanz. Auch enthält es Ammoniak, salpetrige Säure, zuviel gelöste organische Substanz und ist überdies mit Fäulnissorganismen stark verunreinigt. Schon Farbe und Geruch rathen übrigens vom Genuss dieses Wassers ab.

Was das Pregelwasser anlangt, so ist seiner Analyse kein besonderes Gewicht beizulegen, weil der Gehalt dieses Wassers an fremden Substanzen je nach Jahreszeit und Windesrichtung äusserst schwankend ist. Bei Weststurm beispielsweise wird das Wasser der Ostsee nicht allein bis Königsberg, sondern noch meilenweit darüber hinaus in den Pregel getrieben.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese so mangelhafte Beschaffenheit des Trinkwassers eine der Hauptursachen abgiebt, wesshalb Königsberg durch Epidemieen nicht allein sehr häufig, sondern meist auch sehr schwer heimgesucht wird.

Ueber die Zusammensetzung der Citronensäure.

Von Dr. E. Fleischer in Dessau.

Bei meinem Aufenthalt in Sicilien wurden mir von meinem Freunde, dem Professor Costa-Saya in Messina, eine Arbeit überreicht mit dem Titel: „L'equivalente dell' acido

citrico del commercio.“ In dieser Brochüre wird titrimetrisch nachgewiesen, dass das Atomgewicht der krystallisirten Citronensäure nicht 201 sondern 210 ist.

Obgleich in dieser Beziehung in Deutschland nur noch wenige Chemiker andrer Meinung sind, vielmehr der grösste Theil das Aequivalent-Gewicht der Citronensäure in krystallisirtem Zustande zu 210*) oder (wenn man es auf 1 Aequivalent Kali = 47,2 reducirt) zu 70 angenommen hat, so herrschen doch über die Zusammensetzung der Säure in wasserfreien Salzen ganz entschieden unrichtige Ansichten, welche ich hier mit älteren und neueren, so wie mit meinen eigenen Beobachtungen berichtigen will. Es sei mir daher gestattet, von der krystallisirten Säure ausgehend, zunächst die Arbeit Costa-Saya's zu referiren und dann auf die eigentliche Zusammensetzung der wasserfreien Säure, wie sie in manchen Salzen auftritt überzugehen.

Costa-Saya machte 3 Versuche, die ich kurz aus vorstehender Arbeit entlehne.

I. Versuch.

Es wurden 1,7185 g. krystallisirte Citronensäure in 100 C.C. destillirtem Wasser aufgelöst und zwei Portionen dieser Lösung à 10 C. C. mit $^1/_6$ Normal-Kali unter Zusatz von je 2 Tropfen Lackmustinktur titrirt. Die eine Titrirung erforderte 14,40 C.C., die andere 14,35 C.C. im Mittel also 14,375 C.C. $^1/_6$ Normal-Kali.

Da nun diese 14,375 C. C. sechstel Normal-Kali 2,396 C.C. Normal-Kali entsprechen, so würden zur Sättigung der ganzen 100 C.C. Citronensäure 23,96 C.C. Normal-Kali erforderlich gewesen sein.

1 C. C. Normal-Kali entspricht aber, je nachdem das Aequivalent der Citronensäure zu 201 oder 210 angenommen wird, entweder 67 oder 70 mg. krystallisirter Citronensäure.

Multiplicirt man daher die verbrauchten 23,96 C.C. Normal-Kali mit 70 mg., so erhält man 1,6772 g., andrerseits

*) In dieser Arbeit ist C = 6, O = 8, H = 1.

giebt die Multiplication mit 67 mg. als Product 1,6053 g. krystallisirte Citronensäure. Da aber die wirkliche Menge der Citronensäure, welche man abwog 1,7185 g. betrug, so erhellt, dass die erste Zahl (1,6772 g.) dieser näher steht als die andere (1,6053 g.). Die dennoch stattfindende kleine Differenz kann daraus erklärt werden, dass die zum Versuch vorliegende Säure nicht besonders getrocknet war und demnach in den Krystalllamellen noch eine Spur mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten konnte.

II. Versuch.

1,99 g. pulverisirte, aber nicht besonders getrocknete, Citronensäure wurden in 100 C.C. dest. Wasser gelöst und 4 Proben davon zu je 10 C.C. titrirt. Im Mittel wurden 16,81 C.C. $^1/_6$ Normal-Kali entsprechend 2,8017 C.C. Normal-Kali verbraucht. Setzt man nun die Gleichung an:

$$1\ \text{C.C.} : 70\ \text{mg.} = 28{,}017\ \text{C.C.} : x,$$

so ist $x = 1{,}961$ g., welches von der angewandten Menge von 1,990 g. nur wenig differirt. Setzt man aber in obige Gleichung 67 mg. statt 70 ein, so ist $x = 1{,}8771$ g. also erheblich zu klein.

III. Versuch.

Es wurden 5,8578 g. Citronensäure zerrieben, das Pulver durch Drücken mit den Händen zwischen Filtrirpapier möglichst von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit und in 100 C.C. dest. Wasser gelöst.

Mit dieser Lösung wurde eine in Zehntel getheilte Bürette gefüllt. In eine andere eben solche Bürette wurde Normal-Kali (nicht $^1/_6$ normal) gegossen und folgende 3 Titrirungen gemacht.

	Abgemessene Citronensäurelösung.	Verbrauchtes Normal-Kali.
1)	23,70 C.C.	19,50
2)	21,00 „	17,35
3)	24,70 „	20,45
Zusammen	69,40 C.C.	57,30 C.C.

Danach berechnet würden 100 C.C. Citronensäurelösung, welche 5,8578 g. krystallisirte Säure enthielten, 82,564 C.C.

Normal-Kali erfordert haben. Dies mit 70 multiplicirt, giebt 5,7795 statt 5,8578; mit 67 multiplicirt dagegen nur 5,6318 g., also wiederum viel zu wenig.

Aus diesen Versuchen schliesst Costa-Saya, dass das Aequivalentgewicht der krystallisirten Citronensäure des Handels nicht 67, sondern 70, beziehungsweise nicht 201, sondern 210 ist und führt als Beweis, dass er in seiner Ansicht nicht allein dasteht, die Namen von Bolley, Duflos, Wurtz, Selmi, Regnault, Bloxam, Malaguti & Ferrand als diejenigen Chemiker an, welche in ihren Werken ebenfalls die Zahl 210 als das Atomgewicht der krystallisirten Citronensäure des Handels annehmen.

Es sei mir noch gestattet, den volkswirthschaftlich interessanten Schlusssatz von Costa-Saya anzuführen. Er sagt da:

„Die Differenz beider Atomgewichte beträgt $4^1/_3$ %, welches sich beim Export Italiens von concentrirtem Citronensaft in effectiven Verlust übersetzt, weil dessen Gehalt nur acidimetrisch festgestellt wird. Wenn also das angenommene Aequivalent um $4^1/_3$ % kleiner als das wirkliche ist, so wird auch der Verlust des Producenten $4^1/_3$ % vom ganzen Export betragen.

Rechnet man annähernd den jährlichen Citronensaft-Export Italiens zu 5 Millionen Lire, so verlieren wir jährlich 217000 Lire.“

Dieser Schluss allein könnte schon hinreichen, die Frage über das Atomgewicht der Citronensäure zu einem definitiven Abschluss zu bringen. Doch sei bemerkt, dass Italien (so viel ich wenigstens erfahren habe), diesen Schaden wohl kaum aufweisen kann, weil bei allen Titrirungen stillschweigend die allerdings richtige Zahl 210 zu Grunde gelegt wird. Jene Worte sind desshalb lediglich gegen die Engländer gerichtet, welche als Käufer freilich gern das kleinere Atomgewicht ebenso wie ihre in diesem Handel höchst sonderbaren Messungsmodalitäten beibehalten möchten.*)

*) Als Curiosum sei nur erwähnt, dass der Citronensaft in Italien nicht nach Landesmaass (also Litern), sondern nach englischem Maasse

Wie schon am Anfange erwähnt, dürfte man aber in Deutschland hinsichtlich des Aequivalentgewichts der krystallisirten Citronensäure ziemlich einig sein, da ja unsere besten analytischen Lehrbücher ebenfalls die Versuche Costa-Saya's bestätigen, in sofern auch sie die Zahl 70 resp. 210 als Atomzahl der Citronensäure anerkennen. Ich möchte desshalb nur hinzufügen, dass ich bei meinen Titrirungen (besonders glasartig durchsichtiger Citronensäure-Krystalle) diese Zahl oft so genau in Uebereinstimmung fand, dass ich fast versucht war, die Citronensäure als Titersubstanz anzuwenden.

Anders verhält es sich bezüglich der Frage: wie ist die Citronensäure zusammengesetzt, d. h. wie ist ihre Formel?

Ehe ich auf Grund meiner eigenen Beobachtungen diese Frage zu beantworten suche, sei mir gestattet, erst einen kurzen Abriss der bisherigen Meinungen besonders hervorragender Chemiker zu geben.

Kolbe und viele anderen Chemiker, wie z. B. auch Schlossberger geben in ihren Lehrbüchern der organischen Chemie der krystallisirten Citronensäure die Formel $C^{12} H^5 O^{11}, 3 HO + 2 aq$, so dass sie also das richtige Atomgewicht von 210 besitzt. Die Säure wird nach Liebig's Vorgang als dreibasisch angesehen und ihre neutralen wasserfreien Salze entsprechen daher der Formel $3 MO, C^{12} H^5 O^{11}$, so dass die wasserfreie Säure als $C^{12} H^5 O^{11}$ betrachtet wird.

Bei der Aufzählung der Salze sind die meisten Lehrbücher den Untersuchungen Heldt's gefolgt.

Wir begegnen nun in der älteren Schule einem Streit über Citronensäure, auf deren einer Seite Berzelius, auf der

---

verkauft wird. Dabei gilt nun Folgendes als Norm: 1 Fass soll 130 ½ alt engl. Gallons enthalten und per neue (Imperial) Gallone 64 Unzen Citronensäure enthalten. Solcher Saft heisst aber nicht etwa 64 grädig, sondern 60 grädig und zeigt etwa 28° Baumé. Man denke sich, wie einfach die Berechnungen bei den Lieferungen sich gestalten müssen, wo jedes Fass einen andern Inhalt und Titer besitzt! —

anderen Liebig und nach ihm die meisten neueren Chemiker stehen.

Berzelius sagt in seinem unübertroffenem Lehrbuche im 4. Bd. S. 137. „Die Citronensäure bildet sowohl saure als auch neutrale und basische Salze mit den Basen, die neutralen bestehen aus 1 At. Basis und 1 At. Säure, aber sie zeigen die Sonderbarkeit, dass, wenn ein wasserfreies Salz mit einer stärkeren Basis auf 190° bis 200° erhitzt wird, von 3 At. Salz 1 At. Wasser weggeht, ohne dass sich das Salz färbt und dass, wenn man das Salz in Wasser auflöst, aus dieser Lösung wieder abscheidet, dasselbe dieses Atom Wasser wieder aufgenommen hat, welches es dann von Neuem nicht eher als bei oder nahe über + 190° verliert. Dieses Verhalten wurde von mir bei Versuchen über die Zusammensetzung- und Sättigungs-Verhältnisse der Citronensäure beobachtet, ohne dass ich damals sogleich eine wahrscheinliche Erklärung davon einsehen konnte, wesshalb ich bei der Bekanntmachung meiner Versuche offen erklärte, dass ich keine wahrscheinliche Erklärung davon zu geben vermöge.“

Liebig stellte dann auf Grund dieser Versuche eine neue Theorie über die Natur der Citronensäure auf. Hiernach besteht sie aus $C^{12} H^5 O^{11}$ und hat die Eigenschaft, dass ein Atom von derselben 3 At. Basis zur Sättigung bedarf. Sie wurde nun der Ursprung seiner Theorie von den mehrbasischen Säuren. Das dreibasische Salz besitzt die Eigenschaft 1 Atom Wasser mit grösserer Kraft zurückzuhalten als die übrigen, so dass es dasselbe nicht unter 190° verliert, in welcher Temperatur das Salz keine andere Veränderung erleidet, als dass es wasserfrei wird.

Diese Erklärung ist nachher von der Liebig'schen Schule hartnäckig festgehalten worden, selbst so weit, dass das citronensaure Aethyloxyd, ungeachtet bekanntlich die neutralen Verbindungen des Aethyloxyds stets wasserfrei sind, anstatt dasselbe als aus 1 Atom Säure und 1 Atom Aethyloxyd zusammengesetzt zu betrachten, aus 1 Atom Säure, 3 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Wasser bestehend darge-

stellt wird. Man hat also für diese Erklärungsweise den Beweis in einem Factum gefunden, welches ihre handgreiflichste Widerlegung ist."

Berzelius machte nun die Entdeckung, dass die citronensauren Salze in mehr oder weniger hoher Temperatur unter Wasserverlust in aconitsaure theilweise übergehen.

Liebig hatte gezeigt, dass citronsaures Silberoxyd schon unter 100⁰ (selbst im Wasser) dieselbe Veränderung erleide, wie citronsaures Kali oder Natron bei 190⁰. Berzelius zersetzte nun ein solches verändertes Silbersalz, nachdem es mit absolutem Alkohol übergossen, durch Einleiten von HCl, so jedoch, dass nicht alles Silber in Chlorsilber verwandelt wurde. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet, die Säure mit Natron gesättigt und es schoss dann zuerst citronsaures Natron an, mit Zurücklassung einer Mutterlauge, aus welcher Alkohol noch etwas citrons. Natron niederschlug, während ein anderes Salz aufgelöst blieb, das nach dem Verdunsten in Körnern anschoss und aconitsaures Natron war. Die Säure, welche aus dem Silbersalze durch HCl in Alkohol gelöst wurde, krystallisirte nicht, sondern gab einen farblosen Syrup, der in Sommer-Temperaturen Monate lang unverändert blieb.

So weit Berzelius. Wir sehen also, dass dieser Heros zuerst den Uebergang von citronensauren Salzen in aconitsaure selbst bei niedrigen Temperaturen, wie in der Silberverbindung, entdeckte. Aus der Beschreibung der citronensauren Salze von Berzelius wollen wir nur folgendes hervorheben: Neutraler citronensaurer Baryt und Kalk verlieren ihr Krystallwasser bei 100⁰. Das Bleisalz wird schon bei 120⁰ in das Doppelsalz von Citronensäure und Aconitsäure verwandelt. Das Silbersalz schon bei über 15⁰ und bei 60⁰ sofort. —

Anders äussern sich die neueren Lehrbücher über organische Chemie. So lesen wir bei Kolbe unter citronsaurem Baryt und Kalk, „er verliert bei 200⁰ C. alles Krystallwasser." Bei dem Bleicitrat $3PbO, C^{12}H^5O^{11} + HO$ heisst es:

„es verliert sein Krystallwasser bei 120° C., und bei dem analogen Silbersalz $3\,AgO, C^{12}H^5O^{11} + HO$: „In der Wärme, langsam schon bei 20° C., rasch bei 60° C., verwandelt es sich unter Wasserverlust in ein schweres Krystallpulver. Es verliert dann bei 120° nichts mehr an Gewicht.“

Es ist also in den neueren Lehrbüchern von der von Berzelius entdeckten Umwandlung der citronensauren Salze in aconitsaure mit keiner Silbe die Rede. Vielmehr stützten sie sich alle auf die Heldt'schen & Liebig'schen Versuche, welche eben nur den Wasserverlust des Blei- und Silbersalzes als solchen annehmen, ohne an einen theilweisen Uebergang der Citronensäure in Aconitsäure hierbei zu denken.

Nur Gmelin nimmt davon Notiz und sagt im 5. Bd. S. 833. „Berzelius betrachtet die hypothetisch trockne Säure als $C^4H^2O^4$; daher nach ihm die drittel sauren Salze $MO, C^4H^2O^4$ sind. Da er aber 1832 entdeckte, dass ein solches Salz bei scharfem Trocknen, je nach dem Salze bei 100° bis 190° noch ein Atom Wasser verliert und zu $C^{12}H^5M^3O^{14}$ wird, so nimmt er jetzt an, es wäre beim Trocknen $^1/_3$ der Citronensäure in ein Atom hypothetisch trockne Aconitsäure, die er als C^4HO^3 betrachtet, verwandelt, so dass das scharf getrocknete Salz ein Gemenge von 1 Atom aconitsaurem und 2 At. citronensaurem Salz sei; und da ein solches getrocknetes Salz sich in Wasser wieder zu gewöhnlichem citronensaurem Salz löst, ist er anzunehmen genöthigt, die Aconitsäure gehe bei Gegenwart citronensaurer Salze durch Aufnahme von 1 aq wieder in Citronensäure über, während kein Beispiel bekannt ist, dass wirklich aconitsaure Salze durch Wasser zu citronensauren werden. Diese Schwierigkeiten sind 1837 durch Liebig's Feststellung des Atoms der Citronensäure zu $C^{12}H^8O^{14}$ und ihrer dreibasischen Natur völlig gehoben worden.“

Wenn man diesen Schlusssatz mit den vorher citirten Worten von Berzelius vergleicht, so muss man die Behauptung: „Die Schwierigkeiten seien von Liebig völlig gehoben worden,“ mindestens etwas kühn finden. Auch ist es sonderbar, dass Gmelin davon gar keine Notiz nimmt, dass Ber-

zelius aus dem bei 100° getrockneten citronensaurem Silber factisch Aconitsäure als Natronsalz darstellte. In dieser Beziehung verfährt das chemische Handwörterbuch*) legaler und hält sogar die Ansicht von Berzelius für sehr wahrscheinlich, indem es den Silberversuch von Berzelius citirt. Wir werden später sehen, wie richtig Berzelius geurtheilt hat und wie die moderne Chemie (wie leider in so vielen Arbeiten dieser Unsterblichen) es nicht verstanden hat, seine klaren und grossartigen Ideen weiter zu verfolgen, sondern statt dessen sich in einen Wust von allerhand möglichen und unmöglichen Lagerungsformeln gestürzt hat.

Es ist in der That sonderbar, und darin haben gewiss Viele dieselbe Erfahrung gemacht, dass wenn man etwas Ausführliches über einen chemischen Stoff nachschlagen will, man fast immer bei Berzelius Belehrung findet, während die neueren Lehrbücher, das Formelwesen als Hauptgegenstand betrachtend, die einfachsten und nothwendigsten Dinge, wie z. B. Löslichkeit, Verhalten bei 100° Wärme, specifisches Gewicht, und namentlich die Zersetzungen mit Säuren oder Basen oft wenn nicht ganz übergehen, so doch äusserst lückenhaft behandeln. Sollte man z. B. glauben, dass von allen Lehrbüchern, die ich nachschlug, nur im Berzelius die Bemerkung zu finden war, dass citronsaurer Kalk bei 100° die Zusammensetzung $CaO, C^4 H^2 O^4$, oder wenn man die höheren Zahlen anwendet $3 CaO, C^{12} H^6 O^{12}$ hat? Ich sollte meinen, gleichviel welche Ansicht man über die Zusammensetzung der Citronensäure haben mag, immerhin müsste man über den Wassergehalt der Salze bei 100° Aufschluss finden können. Gewiss wäre dies wichtiger, als wenn ganze Seiten mit den verschiedenen Theorien über die Lagerung der Moleküle, von der doch etwas Positives Niemand wissen kann, ausgefüllt werden.

Es wäre desshalb eine ebenso schätzenswerthe als ehrenvolle Arbeit, wenn mehrere unserer bedeutendsten Chemiker

---

*) D. h. seine erste Auflage.

das grossartige, aber leider beinahe in Vergessenheit gekommene, Lehrbuch von Berzelius in seinem Sinne in einer neuen und erweiterten Auflage erscheinen liessen. Mag man darin die verschiedenen neuesten Ansichten neben die des Autors stellen (das wird sehr interessant sein), wenn man nur in der Beschreibung der einzelnen Stoffe nach seinem System, d. h. mit der grössten Ausführlichkeit, verführe, so würde dieses Lehrbuch gewiss Alles bisher auf diesem Gebiete Geleistete weit hinter sich lassen und ein wahrer Schatz sowohl für den Lernenden als auch den Lehrenden werden.

Aus dem Bisherigen geht wohl hervor, dass Berzelius mit seiner Ansicht über die Zusammensetzung der Citronensäure leider sehr isolirt geblieben ist, und es gereicht mir daher zur besonderen Freude hier die Arbeit Mohr's „über die Basicität der Säuren.“ (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Jahrg. 1870. Hft. 10. S. 555) als ihren vielleicht einzigen Verfechter citiren zu können, ehe ich meine, wie ich glaube, nicht leicht abzusprechenden Beweise dafür angebe.

Mohr sagt: „Dass man das Bleioxydsalz wasserleer darstellen könne, ist unzweifelhaft richtig. Berzelius verbrannte 1 g. citronensaures Bleioxyd, welches 0,310 g. Säure enthielt. Die Kohlensäure wog 0,4361 g., das Wasser 0,092 g., darin ist enthalten (C = 6) 0,1263 g. C. (Berzelius berechnet nach dem damaligen Atomgewicht 0,12805 g.) und 0,0102 g. H.

	Gefunden:	Berechnet nach: $C^4H^2O^4$	$C^{12}H^5O^{11}$
4 At. C = 24	40,74 %	41,38	43,64
2 „ H = 2	3,30 %	3,45	3,03;

hier hat die neuere Formel entschieden die geringste Uebereinstimmung, indem 2,9 % Kohlenstoff zu viel vorhanden sind. Dies ist natürlich, wenn H und O zu wenig angenommen werden. Im Handwörterbuch der Chemie II. 94 heisst es, dass die Formel $C^4 H^2 O^4$ kaum mehr Anklang fände und dass sie zum Theil durch die Versuche von Berzelius selbst als unstatthaft erwiesen sei. Dies ist ein vollständiger Irr-

thum, wie obige Berechnung zeigt, und der Anklang der Thatsachen fehlt."

Ferner sagt Mohr über den citronsauren Aethyläther:

„Er entsteht, wenn aus 1 At. Alkohol und 1 At. wasserleerer Säure 1 At. Wasser austritt, wovon der Alhohol den Wasserstoff, die Säure den Sauerstoff beisteuert.

$$\begin{array}{cc} C^4 H^6 O^2 & C^4 H^2 O^4 \\ - H & - O \\ \hline \end{array}$$

$$C^4 H^5 O^2. \; C^4 H^2 O^3 = C^8 H^7 O^5 = 95.$$

Darnach ist:

	Gefunden.			
	Heldt.	Malagutti.		Dumas neue Formel.
C = 50,52 %	50,65	50,95	51,16	52,18
H = 7,36 %	7,40	7,29	7,30	7,24
O = 42,12 %	41,95	41,76	41,64	40,58.

Die Analyse von Heldt stimmt genau mit der alten kleinen Formel, während die neue Formel 2 % Kohlenstoff zu viel und $1\frac{1}{3}$ % Sauerstoff zu wenig hat. Um die Uebereinstimmung mit der Analyse zu bewirken, fügt Heldt der neuen Formel 1 At. Wasser bei und schreibt $C^{12} H^5 O^{11}$, 3 AeO, Aq. Bis jetzt ist es unerhört, dass ein Aether Wasser in chemischer Bindung enthält; da aber das Wasser wegen der Analyse nicht entbehrt werden kann, so folgt, dass es zur Säure gehört. Die Formel wird dann $C^{12} H^6 O^{12}$, 3 AeO oder $C^4 H^2 O^4$, AeO, was empirisch mit $C^8 H^7 O^5$ übereinstimmt."

Mohr tritt also vollständig auf die Seite von Berzelius und weist an vielen genauen Analysen citronensaurer Salze nach, dass die wasserfreien Salze der Formel MO, $C^4 H^2 O^4$ entsprechen und, sobald sie bei höherer Temperatur noch Wasser verlieren, gerade so aus der Reihe der Citrate heraustreten, als es mit dem nach Liebig's Entdeckung bei 250° getrockneten Brechweinstein in analoger Weise der Fall ist. Es ist eigenthümlich, dass Liebig diese von ihm herrührende Ansicht über die Tartrate nicht auf die Citrate übertragen wollte, trotzdem alle Analysen damit in Uebereinstimmung gekommen wären. Allerdings wäre aber damit die Liebig'-

sche Lehre von der Mehrbasicität der Säuren, welche von dem citronsauren Silberoxyd ausging, zu Falle gekommen.

Als ich meine Untersuchungen über die Zusammensetzung der Citronensäure vornahm, bestimmten mich einerseits die Arbeiten von Berzelius dazu, die Veränderung der Citrate bei scharfem Trocknen d. h. die entstandene Aconitsäure qualitativ analytisch nachzuweisen, andrerseits aber veranlassten mich die neueren Arbeiten dazu, vermittelst genauer quantitativer Bestimmung mir über die Formel der bei 100° getrockneten und dabei nach Berzelius unverändert bleibenden Citrate Rechenschaft zu geben, woraus sich denn naturgemäss die richtige Formel der Citronensäure ableiten lassen muss.

Auf die Angabe vieler Lehrbücher hin, dass Citronensäure in Aether sehr schwer löslich, fast unlöslich, Aconitsäure aber darin leicht löslich sei, hoffte ich (aber vergebens) in diesem Reagens ein Unterscheidungsmittel beider Säuren zu finden. Ich will aber diesen Vorversuch darum anführen, weil er mich in Mohr's Ansicht, es könne kein neutraler, wasserhaltiger, citronsaurer Aethyläther existiren, indirect sehr bestärkt hat.

Es wurde in einem Reagensglase Citronensäure mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und nach kurzem Schütteln die klare Flüssigkeit abgegossen und verdampft. Sie hinterliess einen öligen, schweren Rückstand, der auf Lackmuspapier kaum saurer als Kohlensäure reagirte. Bespritzte man aber das Lackmuspapier darauf mit einem Tropfen Wasser, so wurde es sofort so stark zwiebelroth, als hätte man es in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Diese Reaction zeigt deutlich, dass der citronsaure Aethyläther schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Minimum Wasser zersetzt wird, ja selbst von so wenig, als dem Lackmuspapier durch blosses Anhauchen mitgetheilt werden konnte. Zum Mindesten ist daher die Annahme, das Aethylcitrat enthalte Wasser, äusserst unwahrscheinlich, die ölige Flüssigkeit setzte bei weiterem Verdunsten sternförmig gruppirte Krystallnadeln an, deren Zusammensetzung jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Der Versuch zeigte mir (und das war sein eigentlicher Zweck), dass Citronensäure in Aether (weil sie sich sehr rasch damit verbindet), nicht unlöslich ist, sondern ziemlich beträchtliche Mengen davon aufgenommen werden. In Folge dessen bietet also Aether kein passendes Unterscheidungsmittel derselben von Aconitsäure.

Ich werde später jedoch ein solches angeben und wende mich daher zunächst zu den Untersuchungen einiger Citrate.

1) Citronensaurer Kalk.

Um denselben ganz rein zu gewinnen wurde eine titrirte Lösung von Zuckerkalk mit einer Auflösung von Citronensäure genau gesättigt, dann zum Sieden erhitzt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit 60 % Alkohol ausgewaschen, bis der Ablauf auf Platinablech verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterliess und darauf bei 100° C. so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant blieb.

Von diesem bei 100° getrockneten schneeweissen Kalkcitrat wurden 1,720 g. (also 2 At. CaO, $C^4 H^2 O^4$) abgewogen und mit ein paar Tropfen Salpetersäure in destillirtem Wasser gelöst, dann zum Sieden erhitzt und mit Bleiessig (basisch essigsaurem Bleioxyd) alle Citronensäure nach Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol ausgefällt.

Der Niederschlag von Bleicitrat wurde mit 60 % Alkohol so lange auf dem Saugfilter ausgewaschen, bis das Filtrat von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wurde, und dann in Wasser angerührt mit HS zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Citronensäurelösung wurde durch starkes Eindampfen von allem Schwefelwasserstoff befreit und darauf mit $^5/_7$ Normal-Ammon titrirt. Es wurden davon 27,9 C.C. verbraucht; und da 1 C.C. 50 mg. krystallisirter Citronensäure oder $58 . {}^5/_7 = 41,43$ Millig. $C^4 H^2 O^4$ entspricht, so sind dadurch 1,155897 oder sehr annähernd **1,156 g. $C^4 H^2 O^4$ gefunden.**

Zur Kalkbestimmung in der vom Bleicitrat abfiltrirten alkoholischen und bleihaltigen Lösung wurde zunächst durch Einleiten von HS das Blei entfernt. Das Filtrat wurde dann

durch Abdampfen von Alkohol und Schwefelwasserstoff befreit und darauf der darin enthaltene Kalk durch oxalsaures Ammon gefällt und maassanalytisch als Oxalat bestimmt. Die Titrirung ergab 0,561 g. CaO.

Addirt man die beiden gefundenen Mengen von CaO und $C^4 H^2 O^4$, so erhält man

$$\begin{array}{r} 0{,}561 \\ +\ 1{,}156 \\ \hline 1{,}717 \end{array}$$

g. statt 1,720 g., welche wirklich abgewogen wurden, d. h. ein Resultat, welches in hohem Grade mit der Formel CaO, $C^4 H^2 O^4$ für das bei 100° getrocknete Kalkcitrat in Uebereinstimmung steht.

2) Citronsaurer Baryt.

Derselbe wurde durch genaue Sättigung von Barytwasser mit Citronensäure in analoger Weise wie das Kalksalz dargestellt und bei reichlich 100° getrocknet bis zu constantem Gewicht. Es wurden dann wiederum 2 At. BaO, $C^4 H^2 O^4$ = 2,680 g. der getrockneten Masse in derselben Weise wie das Kalkcitrat behandelt und wiederum sehr annähernd 1,156 g. $C^4 H^2 O^4$ gefunden. Die Barytbestimmung (alkalimetrisch als BaO, CO^2) ergab 1,518 g. BaO zusammen, also:

$$\begin{array}{r} 1{,}156 \\ 1{,}518 \\ \hline 2{,}674 \end{array}$$

g. statt 2,680 g. BaO, $C^4 H^2 O^4$, was wiederum mit dieser Formel von Berzelius gut übereinstimmt.

Vergleichen wir nun zunächst diese Resultate mit den Angaben der verschiedenen Autoren, denen in den Lehrbüchern Ausdruck gegeben ist, so finden wir sowohl bei citronensaurem Kalk als auch bei dem Barytcitrat die Bemerkung, dass sie bei 200° wasserfrei werden, wobei ihre Formeln der Zusammensetzung 3 MO, $C^{12} H^5 O^{11}$ entsprechen sollen. Bei 100° dagegen ist ausser bei Berzelius in keinem Lehrbuch eine Angabe über die Zusammensetzung dieser beiden Citrate

gemacht worden, so dass man wahrscheinlich die Berzelius'-sche Formel (gleichviel ob mit einfachen oder dreifachen Atomgewichten geschrieben), dafür gelten lässt. Dagegen wird man, um die Formel $C^{12} H^5 O^{11}$ zu retten, das bei 100° getrocknete Kalk- und Barytcitrat als mit 1 acq. Krystallwasser zusammengesetzt betrachten und es so schreiben

$$3\,CaO, C^{12} H^5 O^{11} + aq.$$

Dieses eine At. Wasser sollen ja eben diese beiden Citrate erst bei 200° verlieren, ohne dass die Citronensäure dabei verändert wird.

Das klingt nun an sich schon sehr sonderbar. Einmal gehört es zu den grössten Seltenheiten, dass ein unlösliches Salz bis 200° erhitzt werden muss, um wasserfrei zu werden; obgleich allerdings manche (z. B. das Magnesia-Ammonphosphat) eine weit über 100° liegende Temperatur dazu erfordern.

Wenn man aber bedenkt, dass Citronensäure für sich erhitzt schon bei über 160° in Aconitsäure übergeht und diese bei 200° wiederum in Itaconsäure und Citronensäure zerlegt wird, so liegt doch, sollte ich meinen, der Schluss nahe, dass die Citrate bei so hoher Temperatur nicht ganz intact bleiben können, sondern sogar (wie Berzelius angiebt) schon bei viel niedrigerer theilweise in aconitsaure Salze verwandelt werden müssten.

Bei den weinsteinsauren Salzen ist diese Verwandlung wie schon vorher bemerkt wurde (beim Brechweinstein) allgemein anerkannt worden, dass es bei den citronensauren noch nicht geschah, trotzdem Berzelius sie nachwies, mag vielleicht, ausser den früher angeführten Motiven, auch darin einen Grund gefunden haben, dass diese Verwandlung nicht durch eine analytische, in die Augen springende Reaction bestätigt werden konnte.

Dieses Reagens aber besitzen wir in dem salpetersauren Quecksilberoxydul und, ehe ich darauf näher eingehe, muss ich erst das Bleicitrat, auf welches sie angewandt wurde, beschreiben.

3) Citronsaures Bleioxyd.

Das neutrale, citronsaure Bleioxyd schien mir das geeignetste Citrat, aus welchem die Formel der Citronsäure abgeleitet werden konnte, und wie wir sehen werden, haben dies meine Versuche bestätigt.

Die Gründe dafür waren folgende:

1) das Bleicitrat ist leicht rein herzustellen;

2) soll es schon bei 120° (nach Berzelius) theilweise in aconitsaures Salz übergehen, nach neueren Angaben hierbei nur wasserfrei werden.

3) Kann sowohl sein Citronensäure- als auch sein Bleigehalt sehr genau analytisch ermittelt werden.

4) Wird es weder von Licht, noch bei 120° Wärme reducirt und

5) Hat es vor dem Silbersalz den Vorzug, dass es (wie wir sehen werden) ohne jede Veränderung bei 100° getrocknet werden kann.

Danach theilte ich meine Untersuchungen über das Bleicitrat in 2 Theile. Der eine sollte die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ziffermässig feststellen, der andere sollte qualitativ nachweisen, ob das bei 120° getrocknete Salz noch unveränderte Citronensäure enthielt oder nicht.

Das Bleicitrat wurde durch Fällung einer kochenden Lösung von chemisch reiner Citronensäure mit einem Ueberschuss von basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Nachdem ein paar Minuten gekocht, wurde etwas abkühlen gelassen und dann der Flüssigkeit ein reichlich gleiches Volum 95 % Alkohol zugesetzt. Nach vollständigem Absetzen des krystallinisch schweren Niederschlags wurde derselbe auf meinem Saugfilter abfiltrirt und so lange mit einer Mischung von 2 vol. Alkohol und 1 vol. Wasser ausgewaschen, bis der Ablauf von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wurde.

Darauf wurde der Rückstand in einem doppelwandigen Trockenschrank bei Siedhitze des darin befindlichen Wassers (also bei einer keinesfalls 100° übersteigenden Temperatur) so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant blieb.

Von diesem bei 100° getrockneten Bleicitrat wurden nun 2 Proben entnommen. Die eine Probe wog 1,905 g. und sollte quantitativ auf ihre Zusammensetzung geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurden sie in dest. Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff-Einleiten unter öfterem Umrühren ganz vollständig zersetzt.

Das Schwefelblei wurde abfiltrirt und ausgewaschen und das stark nach Schwefelwasserstoff riechende, farblose Filtrat in einer Porzellanschale stark eingedampft, so dass jeder Geruch nach HS vollständig verflogen war. Alsdann wurde es unter Lackmuszusatz (nach dem Erkalten) mit $^5/_7$ Normal-Ammon titrirt und hierbei 0,780 g. krystallisirte Citronensäure ($C^{12}H^6O^{12} + 4$ aq oder $C^{12}H^5O^{11} + 5$ aq $= 210$) gefunden.

Ferner wurde das resultirende Schwefelblei bei 100° getrocknet und gewogen; es wog 1,350 g.

Wäre nun die Formel des bei 100° getrockneten Blei-Citrats 3 PbO, $C^{12}H^5O^{11}$ (was nach den neueren Angaben in so fern nicht ganz unwahrscheinlich, da es schon bei 20° höherer Temperatur wasserfrei sein soll und doch beim längeren Trocknen bei 100° ein constantes Gewicht zeigte) so müssten 1,905 g. Bleiacetat (da alsdann 501 Gew.-Th. 165 Gew.-Th. $C^{12}H^5O^{11}$ enthalten) 627,6 mgr. $C^{12}H^5O^{11}$ enthalten. Dies entspricht aber 799 mgr. krystallisirter Säure ($C^{12}H^5O^{11}$, 5 aq) während nur 780 mgr. gefunden wurden. Die Differenz ist also sehr erheblich!

Hat dagegen das bei 100° getrocknete Bleiacetat die Formel PbO, $C^4H^2O^4$ oder 3 PbO, $C^{12}H^6O^{12}$, so mussten die angewandten 1,905 g. desselben 784 mgr. $C^{12}H^6O^{12} + 4$ aq, also eine mit der gefundenen sehr übereinstimmende Menge Citronensäure ergeben.

Berechnet man die Menge Schwefelblei (Pb S), welche 784 mgr. krystallisirter Citronensäure äquivalent ist, (also 70 Ci = 120 PbS) so erhält man 1,344 g. PbS, während factisch 1,350 g. PbS gewogen wurden. Also auch hier zeigen sich sehr übereinstimmende Zahlen. Zur vergleichen-

den Uebersicht stelle ich die Resultate in Prozenten ausgedrückt, nebeneinander:

$3\,PbO, C^{12}H^{6}O^{12}$ enthält:	Untersuchte Probe von 1,905 g. enthält:
$C^{12}H^{6}O^{12}$: 34,1 %	33,9 % entspr. 0,780 g. Ci + 4 aq
PbO : 65,9 %	66,1 % „ 1,350 g. Pb S
100	100

$3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11}$ enthält:

32,9 % $C^{12}H^{5}O^{11}$ entspr. 34,7 % $C^{12}H^{6}O^{12}$
67,1 %

100

Man sieht also, dass das gefundene Resultat in keiner Weise mit der Formel $3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11}$ zu vereinbaren ist, indem sowohl im Blei- als auch im Citronensäure-Gehalt (auf $C^{12}H^{6}O^{12}$ berechnet) Abweichungen von fast ganzen Procenten stattfinden. Dagegen betragen die Differenzen mit der Formel $PbO, C^{4}H^{2}O^{4}$ oder $3\,PbO, C^{12}H^{6}O^{12}$ nur 0,2 %, so dass sie recht gut als analytische Fehler angesehen werden können.

Es ist daher unzweifelhaft, dass das bei 100° getrocknete neutrale Bleiacetat die Formel $PbO, C^{4}H^{2}O^{4}$ oder wenn man die grössere Formel will $PbO, C^{12}H^{6}O^{12}$ besitzt.

Man könnte sich aber vorstellen, dass das Bleicitrat bei 100° die Formel $3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11}$ + aq besässe (die ja vollkommen mit der Untersuchung im Einklang steht) und erst bei 120° dies At. Wasser verlöre. Aber auch dies ist nicht richtig. Allerdings verliert das Bleicitrat bei höherer Temperatur noch Wasser, aber wie wir gleich sehen werden, keine ganz bestimmte, dem 1 Atom entsprechende Menge.

Es wurde eine zweite Portion des bei 100° völlig getrockneten Bleicitrats zu weiteren Untersuchungen abgewogen. Die Probe wog 1,930 g. und wurde zunächst längere Zeit auf 120° C erhitzt, wobei sie 0,050 g. Wasser verlor. Hätte nun das Bleicitrat bei 100° die Zusammensetzung $3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11} + HO$ gehabt und wäre es nach den Angaben der neueren Lehrbücher bei 120° wasserfrei geworden, so müssten 510 Gew.-Theile desselben 9 Gew.-Th. Wasser verlieren oder 1,76 % Gewichtsverlust erleiden. Da nun

aber 1,930 g. des Citrats von 100 auf 120⁰ erhitzt 50 mg. oder 2,59 % des Gewichts verloren, so ist der Wasser-Verlust viel grösser als einem Atom entsprechend; mithin kann auch bei 120⁰ die Formel des Bleisalzes nicht als $3\,PbO, C^{12}H^{5}O^{11}$ hingestellt werden.

Hierzu muss ich noch bemerken, dass während die Substanz beim längeren Trocknen auf 100⁰ auch bei verschiedenen Wägungen, ein ganz constantes Gewicht zeigte, sie bei 120⁰ fortwährenden Schwankungen darin unterworfen war, so dass ich bei diesen Wägungen schon den Eindruck erhielt, als zersetze sich die Substanz in einer unregelmässigen Weise und sei äusserst hygroskopisch. Diese Vermuthung wurde auch, wie wir gleich sehen werden, bestätigt.

Wie schon oben bemerkt, haben wir in dem salpetersauren Quecksilberoxydul ein Reagens, durch welches man selbst kleine Mengen von Aconitsäure neben Citronensäure nachweisen kann. Das citronensaure Quecksilberoxydul ist zwar ebenso unlöslich als das aconitsaure, dagegen entsteht dieses auch bei Gegenwart freier Salpetersäure, jenes aber nicht.

Das zu diesem Zwecke erforderliche Quecksilbernitrat muss möglichst wenig freie Säure enthalten und kann ziemlich stark (etwa 1 : 100) verdünnt sein.

Giesst man in eine Auflösung von reiner Citronensäure oder eines mit Salpetersäure angesäuerten (d. h. zersetzten) Citrats ein paar Tropfen dieses Quecksilbernitrats, so entsteht auch nach 24 stündigem Stehen kein Niederschlag, selbst nicht einmal eine Trübung.*)

Enthielt aber die Citronsäure oder das Citrat Aconitsäure, so tritt folgende eigenthümliche Erscheinung mit der Quecksilberlösung ein. Es entsteht zuerst eine ganz schwache bläuliche Opalisirung, so dass man versucht ist zu glauben, die Flüssigkeit enthalte nur Spuren von Aconitsäure. Nach

---

*) Nur wenn die Lösung im Lichte gestanden hat, bildet sich, aber erst nach vielen Stunden, eine schwache Trübung, die wahrscheinlich von einer Reductions-Erscheinung herrührt.

einiger Zeit wird die Opalisirung immer undurchsichtiger und nach 12 — 15 Stunden setzt sich ein gross krystallinischer Niederschlag am Boden des Gefässes ab, dessen Volumen, wenn man sich an den Beginn der Fällung erinnert, sehr überraschend ist. Ohne Zweifel bildet das aconitsaure Quecksilberoxydul übersättigte Lösungen, aus denen sich bei längerem Stehen diese Verbindung krystallinisch absetzt.

Die Reaction des Quecksilbernitrats ist daher weit entfernt, etwa eine quantitative Bestimmung der Aconitsäure zu gestatten, auch kann sie sich nicht in ihrer Empfindlichkeit mit anderen qualitativ analytischen Reactionen wie etwa Oxalsäure auf Kalk messen; wohl aber giebt sie ein unzweideutiges Resultat darüber, ob die Citronensäure eine Veränderung, respective theilweise Umwandlung in Aconitsäure, erlitten hat oder nicht. In diesem Sinne habe ich sie auch auf das Bleisalz und andere Citrate angewandt.

Das bei 120° anhaltend getrocknete Bleicitrat wurde in destillirtem Wasser vertheilt und durch HS zersetzt. Die dazu verwandte Menge Citrat betrug 1,865 g. Das Schwefelblei wurde abfiltrirt und das Filtrat zum Austreiben von allem HS stark eingedampft und gemessen. Es betrug 75 C.C. Davon wurden 5 C.C. in ein Reagensglas gebracht und salpetersaur. Quecksilberoxydullösung zugefügt. Es entstand sogleich eine Opalisirung und nach 12 Stunden hatte sich ein mehrere Cubikcentimeter starker, körniger Niederschlag gebildet, der sich in viel Salpetersäure in der Kälte auflöste.

Es war also damit eine entschiedene Veränderung der Citronensäure nachgewiesen.

Diese Veränderung manifestirte sich aber auch bei der Titrirung der übrigen 70 C.C. Citronensäure-Lösung, denn diese gab so abweichende Resultate, dass ich erst an eine unvollständige Zersetzung des Bleicitrats glaubte, was sich aber dadurch als Irrthum erwies, dass bei nochmaliger Behandlung des Schwefelblei-Rückstandes mit Schwefelwasserstoff ein so gut wie neutral reagirendes Filtrat erhalten wurde.

Man denke sich, dass 1,865 g. bei 120° getrocknetes Bleicitrat nur 498 mg. Citronensäure ($C^{12}H^6O^{12}$, 4 aq) beim Titriren ergaben, während diese Menge, wenn sie die Zusammensetzung $C^{12}H^5O^{11}$, 3 PbO besass, 706 mg. $C^{12}H^5O^{11}$, 5 aq hätte acidimetrisch erkennen lassen müssen.

Es ist desshalb sehr wahrscheinlich, dass der Stoff $C^{12}H^5O^{11}$ (wenn er wirklich existirt), nicht blos Aconitsäure, sondern auch mindersaure Körper enthält, oder aber dass Aconitsäure alkalimetrisch titrirt bei weitem weniger Ammon als Citronsäure zur Neutralisation bedarf. Am einfachsten wird die Erklärung, wenn man die gleichzeitige Bildung von etwas Itakonsäure annimmt; weil diese von allen dreien das höchste Atomgewicht hat und daher am wenigsten Ammon zu ihrer Sättigung bedarf.

Jedoch bin ich weit davon entfernt, hier Vermuthungen als Thatsachen hinzustellen. Thatsache ist nur, dass die Titrirung jenes sehr abweichende Resultat ergab und — was ich noch höher stelle, — dass Quecksilbernitrat die Aconitsäure Reaction zeigte.

Ich muss desshalb entschieden behaupten, dass Bleicitrat bei 120° kein reines Citrat mehr ist, sondern Zersetzungsproducte der Citronensäure enthält.

4) Citronsaures Silberoxyd.

Wir haben vorher gesehen, dass dieses Salz die Hauptschuld an der unrichtigen Formel der Citronensäure trägt und, wie Berzelius sagt, der Ausgangspunkt der ganzen Lehre von den mehrbasischen Säuren geworden ist. Die Eigenschaften des Silbersalzes nach Berzelius und den neueren Chemikern habe ich vorhin erörtert, so dass ich jetzt davon absehen kann, so weit sie Bekanntes enthalten.

Mir diente das Silbersalz nur zu einem qualitativen Versuche, welcher nachweisen sollte, ob bei 100° getrocknetes Silbercitrat unveränderte Citronensäure enthält oder nicht.

Das Silbersalz wurde durch Mischung von fast neutralem citronensaurem Natron und Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, doch so, dass ein kleiner Silberüberschuss

angewandt wurde. Der Niederschlag wurde rasch auf dem Saugfilter filtrirt und mit wenig Wasser etwas ausgewaschen. Er war vollkommen weiss. Das Filter wurde dann vom Rückstande getrennt und letzterer nur kurze Zeit auf einer Porzellanschale bei 100° getrocknet.

Hierauf wurde er mit dest. Wasser angerührt und mit verdünnter Salzsäure durch tropfenweisen Zusatz zersetzt. Um ganz sicher zu sein, keine Salzsäure im Ueberschuss zu haben (weil diese ja ebenfalls Quecksilbernitrat fällt), wurden ein paar Tropfen Silbernitrat zugesetzt, so dass die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit nur Citronensäure respective deren Zersetzungsproducte nebst etwas Silber und freier Salpetersäure enthalten konnte.

Dieses Filtrat wurde nun mit Quecksilbernitrat versetzt und gab sogleich eine Trübung, die immer stärker werdend nach 12 Stunden einen erheblichen Niederschlag abgesetzt hatte. Es ist somit erwiesen, dass auch hier Aconitsäure vorhanden ist d. h., dass die Ansicht von Berzelius, das Silbersalz gehe schon bei 60° rasch in aconitsaures über, die richtige ist, während die Formel für Citronensäure $C^{12}H^5O^{11}$, welche aus dem bei 100° getrockneten Silbersalz abgeleitet wurde, nicht unrichtig ist, weil bei dieser Temperatur das Silbercitrat schon theilweise zersetzt wird.

Damit könnte ich meine Abhandlung schliessen, wenn ich nicht noch die Frage zu erledigen hätte, ob denn andere Citrate mit starken Basen auch bei scharfem Trocknen jene Veränderung zeigen.

Dies ist allerdings der Fall; denn als ich bei 100° getrocknetes Kalkcitrat in Salpetersäure löste, erhielt ich mit Quecksilbernitrat keine Reaction auf Aconitsäure; als ich dagegen dasselbe auf 200° (im Sandbade) längere Zeit erhitzte und dann ebenso behandelte, trat sofort die Opalisirung und nach wenigen Stunden eine reichliche Fällung ein. Noch muss ich bemerken, dass man bei Anwendung der Reaction des Quecksilbernitrats auf Citrate starker Basen vorsichtig sein muss, in so fern bei zu geringem Zusatz von Salpetersäure das Citrat nicht vollkommen zersetzt, bei zu vielem

aber die Reaction gestört wird. Deshalb ist es am besten, ziemlich viel Salpetersäure anzuwenden und alsdann lieber das Ganze zu verdünnen (um der lösenden Wirkung der Salpetersäure entgegen zu wirken), als durch mangelhafte Zersetzung einen Niederschlag von citronensaurem Quecksilberoxydul zu erzeugen.*)

Bei den durch H S zersetzbaren Citraten wird natürlich diese Klippe umgangen und man erhält daher auch bei ihnen die Reaction am unzweideutigsten.

Meine Versuche lassen sich also in folgenden Ergebnissen zusammenfassen:

1) die aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirte Citronsäure hat die Formel $C^{12} H^{6} O^{12}$, 4 HO;

2) die wasserfreie Säure muss als den Formeln $C^{12} H^{6} O^{12}$ oder $C^{4} H^{2} O^{4}$ entsprechend betrachtet werden; die Formel $C^{12} H^{5} O^{11}$ ist unrichtig.

3) Die citronensauren Salze gehen, wie Berzelius zuerst nachwies, bei mehr oder minder hoher Temperatur, die von der Stärke der Basen abzuhängen scheint, in aconitsaure theilweise über, oder werden doch so verändert, dass Quecksilbernitrat alsdann mit der aus ihnen in Freiheit gesetzten Säure, eine der Citronensäure nicht zukommende Reaction giebt.

4) Die neutralen Citrate von Baryt, Kalk und Bleioxyd werden bei 100° C. wasserfrei und entsprechen alsdann genau der allgemeinen Formel MO, $C^{4} H^{2} O^{4}$ oder 3 MO, $C^{12} H^{6} O^{12}$.

5) Das Bleicitrat wird schon bei 120° derartig verändert, dass die Quecksilber-Reaction mit der aus ihm durch H S freigemachten Säure unzweideutig eintritt. Auch giebt die Titrirung den letzteren kein den Formeln 3 PbO, $C^{12} H^{5} O^{11}$

---

*) Nebenbei wird oft, freilich in ganz anderem Sinne, bei der Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure der Fehler gemacht, dass man zu einer concentrirten Citronensäure etwas essigsaures oder kohlensaures Kali und viel Weingeist zufügt. Es schieden sich dann oft Tropfen von saurem, citrons. Kali ab, die von Manchen sonderbarer Weise für Weinstein gehalten worden sind. Bei Zusatz von wenig Wasser verschwinden die Tropfen natürlich wieder.

oder $3\,PbO, C^{12}H^6O^{12}$ entsprechendes Resultat. Das Silbercitrat zeigt diese Veränderung schon bei 100° oder noch niedrigerer Temperatur.

6) Es ist im hohen Grade unwahrscheinlich, dass der neutrale Citronsäure-Aether Wasser enthalte, da er sofort durch dasselbe zersetzt wird. Auch ist diese Annahme nur darum gemacht worden, um die Formel $C^{12}H^5O^{11}$ für die Säure aufrecht zu erhalten und wird daher mit jener hinfällig.

7) Welches die Basicität der Citronensäure ist, sei dahin gestellt; am einfachsten und ihren Salzen entsprechend wäre es, sie für einbasisch zu betrachten, wobei die sauren Salze sich als Doppelsalze von citronensaurem Metalloxyd mit citronensaurem Wasserstoffoxyd erklären liessen. Dagegen empfiehlt es die Zusammensetzung der krystallisirten Säure, ihre Formel zu verdreifachen und letztere als $C^{12}H^6O^{12} + 4\,aq$ oder $C^{12}H^6O^{12}, 3\,HO + aq$ aufzufassen.

Eigenschaften einiger Caesium- und Rubidiumverbindungen.

Von Dr. R. Godeffroy, Privatdocent in Giessen.

Wird Caesiumplatinchlorid mit reiner Oxalsäure im Platintiegel so lange erhitzt, bis die Masse zu schmelzen beginnt, oder leitet man Wasserstoffgas über Caesiumplatinchlorid, während letzteres bis zum Schmelzen erhitzt wird, und behandelt man die erkaltete Masse mit heissem Wasser, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche neben Chlorcaesium auch Caesiumplatinchlorür aufgelöst enthält. Beim Eindampfen der vom metallischen Platin abfiltrirten rothen Flüssigkeit schieden sich grosse nadelförmige Krystalle ab, welche auf einem Filter gesammelt, zuerst mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen werden können. Die Analyse der vollkommen bei 100° C. getrockneten Krystalle, führte zu der Formel: $PtCl^2 . 2\,CsCl$.

Gefunden wurden:	Berechnet:
Pt = 32,544 %	32,605 %
Cl = 23,509 „	23,502 „
Cs = —	43,893 „
	100,000 %.

Das Caesiumplatinchlorür bildet lange monokline Prismen, welche im durchfallenden Lichte tief dunkelroth, nach den übrigen Richtungen aber gelbgrün erscheinen und einen wunderschönen Farbenglanz zeigen. Die Krystalle sind vollständig luftbeständig; beim Erhitzen schmelzen sie und erstarren beim Erkalten unverändert. Beim Glühen werden sie zersetzt, es entweicht Chlor und man erhält im Rückstande ein Gemenge von Chlorcaesium und metallischem Platin.

Das Caesiumplatinchlorür ist im Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nicht löslich.

100 Theile Wasser lösen bei:

20° C.	3,4	Theile	des	Salzes	auf
40° C.	6,73	„	„	„	„
60° C.	8,68	„	„	„	„
80° C.	10,92	„	„	„	„
100° C.	12,10	„	„	„	„

Die dunkel gelbrothe Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Kocht man das Salz aber mit weingeistigem Wasser, so tritt theilweise Zersetzung ein und es scheidet sich metallisches Platin ab. Vollständiger geschieht diese Zersetzung und auch viel rascher, wenn die wässrige Lösung des Caesiumplatinchlorürs mit Glycerin gekocht wird. Man kann auf letztere Art sämmtliches Platin aus der Flüssigkeit herausfällen. Das Caesiumplatinchlorür unterscheidet sich demnach von Kaliumplatinchlorür wesentlich durch sein Verhalten gegen Weingeist; da letzteres Salz aus seiner wässrigen Lösung nach Magnus*) durch Weingeist in zarten, rosenrothen Krystallfasern fällbar ist, während die Lösung von Caesiumplatinchlorür durch Alkohol schon durch blosses Stehen unter

*) Pogg. 14. 241.

Platinausscheidung zersetzt wird. Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Salze in Wasser sind verschieden, denn wenn man ein Caesiumplatinchlorid, welches noch geringe Mengen von Rubidium- und Kaliumplatinchlorid enthält, auf die vorher angegebene Methode reducirt, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle, welche im Spectralapparate geprüft nur die bekannten Caesiumlinien zeigen, während die Mutterlauge alles Rubidium- und Kaliumsalz enthält.

Chlorcaesium Cs Cl. Das von mir dargestellte reine Chlorcaesium*), welches vollständig luftbeständig und nicht zerfliesslich ist, scheint nicht im regulären Systeme zu krystallisiren. Herr Professor Dr. Streng, welcher die Güte hatte, diese und auch die folgenden Krystalle zu messen, beobachtete beim Chlorcaesium Rhomboëder, deren Flächen stark gerundet sind, so dass eine Messung unmöglich ist. Die Krystalle scheinen stets zwillingsartig verwachsen nach dem ersten stumpfen Rhomboëder — $^1/_2$ R. Je zwei solcher Zwillinge sind nun wieder kreuzweise durchwachsen, so dass die Zwillingsebene des ersten Paares senkrecht zur Zwillingsebene des zweiten Paares steht.

Chlorrubidium Rb Cl. Das reine Chlorrubidium**) krystallisirt in regulärem Systeme. $\infty O \infty$ vorherrschend, O tritt untergeordnet auf; als sehr schmale Zuschärfung der Kanten von $\infty O \infty$ findet sich sehr untergeordnet irgend ein Pyramidenwürfel $\infty O n$. Gewöhnlich ist aber $\infty O \infty$ allein vorhanden.

Rubidiumantimonchlorid. $SbCl^3 . 6RbCl$. Dieses Salz bildet hexagonale Tafeln der Combination OP. P. Sehr untergeordnet findet sich ∞ P. Die Flächen von P sind sehr stark horizontal gestreift, so dass eine genaue Messung unmöglich ist. Der Seitenkantenwinkel wurde aus 3 Messungen im Mittel zu 129° 30′ gefunden. Daraus berechnet sich das Verhältniss der Nebenaxen (a) zur Hauptaxe (c) zu 1 : 1,836.

---

*) Annal. d. Chemie. 181. 186.

**) Annal. d. Chem. 181. 189.

Rubidiumeisenchlorid. $Fe^2\,Cl^6 . 6\,Rb\,Cl$. Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von Rubidiumchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft, so erhält man gelbrothe kleine rhombische Krystalle, welche vollständig luftbeständig und nicht zerfliesslich sind. Wegen der Kleinheit der Krystalle konnte eine genaue Messung nicht gemacht werden. Beobachtet wurden: $\infty P = 132^0$, $\infty P \infty\ (\infty P : \infty \acute{P} \infty) = 118^0\ 30'$, $\bar{P} \infty = 72^0$ in Axe C, $m \breve{P} \infty = 71^0\ 20'$ in Axe c, und P untergeordnet. Das Axenverhältniss von a : b : c ist ungefähr, wie 0,59 : 1 : 0,82.

Das Rubidiumeisenchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure wieder als gelbrother Niederschlag herausgefällt. In Alkohol und Aether ist das Salz nicht löslich. Wird die wässrige Lösung des Salzes gekocht, so zersetzt sich letzteres theilweise, indem Eisenoxydhydrat gefällt wird.

Das Rubidiumeisenchlorid unterscheidet sich von Kaliumeisenchlorid, welches von Fritzsche*) näher untersucht wurde, wesentlich dadurch, dass es viel beständiger als letzteres Salz ist. Das Kaliumeisenchlorid soll nemlich beim Verdunsten unter einer Glocke neben concentrirter Schwefelsäure kleine gelbrothe Krystalle des monoklynen Systems geben, aus welchen durch wenig Wasser das Eisenchlorid entzogen werden kann, während Chlorkalium zurückbleibt. Beim Verdunsten der Lösung des Kaliumeisenchlorids, sollen ausserdem zuerst farblose Krystalle von Chlorkalium und erst später gefärbte des Doppelsalzes gebildet werden, was beim Rubidiumeisenchlorid nicht der Fall ist.

Caesiumpalladiumchlorür. Vermischt man eine Lösung von Caesiumchlorid mit einer Lösung von Palladiumchlorür, so entsteht sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher alles Caesiumsalz eingeschlossen enthält und wahrscheinlich von Caesiumpalladiumchlorür herrührt. Wird dieser Niederschlag mit viel Wasser gekocht, so löst er sich

---

*) Journal f. pract. Chem. 18. 483.

auf, scheidet aber sehr bald alles Palladium in Form eines schwarzen Pulvers ab. Eine nähere Beschreibung dieses Salzes behalte ich mir noch vor.

Giessen im Juni 1876.

B. Monatsbericht.

Chloralid.

O. Wallach stellte sich die Beantwortung der Frage: Wie kann durch eine einfache Reaction aus dem Chloral $C^2 Cl^3 OH$ ein Körper von der Formel $C^5 Cl^6 H^2 O^3$ entstehen? Diese von Kekulé dem Chloralid gegebene Formel hat auch O. Wallach durch genaue Analysen als die unzweifelhaft richtige erkannt. Zur Untersuchung der Constitution des Chloralids dienten folgende zwei Versuche:

1) Bei Behandlung von Chloralid mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol wurden als Reactionsproducte erhalten Aldehyd und Bichloracrylsäure $C^3 Cl^3 HO^2$, welche aus Aether in kleinen, federförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

$$C^2 Cl^3 OH + C^3 Cl^3 HO^2 = C^5 Cl^6 H^2 O^3 \text{ Chloralid.}$$

2) Erhitzt man Chloralid kurze Zeit mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, so bildet sich glatt auf Chloralalkoholat und eine Verbindung von der Formel $C^5 Cl^3 H^7 O^3$. Jedenfalls nach der Reaction

$$\begin{array}{lll} & C^5\,Cl^6\,O^3\,H^2 & \text{Chloralid} \\ - & C^2\,Cl^3\,OH & \text{Chloral} \\ \hline & C^3\,Cl^3\,O^2\,H & \\ + & C^2\quad\;\; OH^6 & \text{Alkohol} \\ \hline & C^5\,Cl^3\,O^3\,H^7. & \end{array}$$

Der Körper $C^5 Cl^3 H^7 O^3$ erwies sich bei der näheren Untersuchung als Trichlormilchsäureäthyläther $C^3 Cl^3 H^2 (C^2 H^5) O^3$. Da nun aus dem Chloralid durch einfache Spaltung die Bildung von Chloral einerseits, von Trichlormilchsäure andererseits constatirt ist, so darf man die als intermediäres Product bei den eben gegebenen Gleichungen auftretende Verbindung $C^3 Cl^3 O^2 H$ als Trichlorlactid $CCl^3\,CH\begin{matrix}-CO\\|\\-O\end{matrix}$ ansprechen. Das

Chloralid wäre demnach Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenäther

$$CCl^3 CH \genfrac{}{}{0pt}{}{-CO-O-}{-O-} HC \cdot CCl^3.$$

Die Entstehung des Trichlorlactids aus Chloralhydrat und rauchender $H^2 SO^4$ lässt sich leicht aus der wasserentziehenden Wirkung der Säure bei gleichzeitigem Austritt von Chloroform ableiten

$C^2 Cl^3 H^3 O^2$	2 Molecüle
$C^2 Cl^3 H^3 O^2$	Chloralhydrat
$C^4 Cl^6 H^6 O^4$	
$C\ Cl^3 H$	Chloroform
$H^4 O^2$	2 Wasser
$C^3 Cl^3 HO^2$	Trichlorlactid,

welches sich dann im Entstehungszustande mit Chloral zu Chloralid zusammenlagert. Das Chloroform tritt bei der Reaction nicht als solches auf, da es nach Armstrong mit Schwefelsäure sich umsetzt nach der Gleichung

$$2 SO^3 + CHCl^3 = CO + HCl + S^2 O^5 Cl^2.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VIII. 1578. 1875*). C. J.

Dinitroäthan.

Ed. ter Meer erhielt durch Einwirkung von Brom auf Dinitroäthankalium in wässriger Lösung Monobromdinitroäthan als farbloses Oel $CH^3 . C(NO^2)^2 Br$.

Bei der Reduction des Dinitroäthans mit Zinn und Salzsäure erhielt Verfasser in grosser Menge Hydroxylamin, Essigsäure und Ammoniak neben geringen Mengen von Aldehyd. Es bilden sich zunächst 2 Molecüle Hydroxylamin und und 1 Molecül Aldehyd; letzterer wird aber bei seiner grossen Unbeständigkeit durch Hydroxylamin unter Bildung von Ammoniak zu Essigsäure oxydirt.

$$CH^3 . C(NO^2)^2 H + 4 H^2 = CH^3 . COH + 2 NH^2 OH + H^2 O.$$

$$CH^3 . COH + NH^2 OH = CH^3 . COOH + H^3 N.$$

Erhitzt man Dinitroäthan mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 130—150°, so entsteht eine kleine Menge weisser Krystalle, wahrscheinlich Trinitroäthan. (*Ber. der deutsch. chem. Ges. VIII, 1080.*). C. J.

Trichlorbuttersäure.

Bei der Bereitung von Monochlorcitramalsäure mittelst Einwirkung von Chlor auf gelöstes citraconsaures Natrium scheidet sich nach Dr. Joh. Gottlieb im weiteren Verlaufe der Reaction ein schweres, gelblich-grünes, ölartiges Product ab, welches der Hauptsache nach aus Trichlorbuttersäure besteht. Bezüglich ihrer Reindarstellung verweise ich auf die Originalarbeit. Sie ist dann krystallisirt und besteht aus dicht aneinander gelagerten, kleinen atlasglänzenden Prismen von der Formel $C^4 H^5 Cl^3 O^2$, schmilzt bei 50^0 zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit. Ihre Salze sind im allgemeinen schwierig zu bereiten, da die Säure in Verbindung mit Metallen sich sehr leicht verändert, wenn nicht eine selbst mässige Temperaturerhöhung sorgfältigst vermieden und die Lösung der Salze nur sehr kurze Zeit der Verdunstung überlassen wird. Alle bis jetzt vom Verfasser dargestellten Salze sind in Aether löslich und krystallisiren daraus beim Verdunsten des Aethers.

Trichlorbuttersaures Ammonium $C^4 H^4 Cl^3 O^2 NH^4$ bildet weisse, krystallinische Krusten.

Das Kaliumsalz krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, das Bleisalz scheidet sich aus der Flüssigkeit — beim Verdunsten einer Lösung von Bleinitrat mit gelöstem trichlorbuttersaurem Ammon — in Drusen ab, die aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehen.

Dichlorcrotonsäure. Bei der Behandlung mit überschüssigen, stärkeren Basen und Wasser bei 100^0 zerfällt die Trichlorbuttersäure in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz.
$C^4 H^4 Cl^3 O^2 K + KHO = KCl + C^4 H^3 Cl^2 O^2 K + H^2 O.$

Letztere lässt sich aus der Salzlösung durch verdünnte $H^2 SO^4$ abscheiden und krystallisirt in langen glänzenden Nadeln.

Dichlorcrotonsaures Blei $(C^4 H^3 Cl^2 O^2)^2 Pb + H^2 O$ wird bereitet durch Erwärmen der in Wasser gelösten Säure mit reinem Bleiweiss. Das Filtrat giebt beim Verdunsten farblose, glänzende Nadeln, die gemäss obiger Formel zusammengesetzt sind. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 1.*)

C. J.

Kohlenwasserstoffe aus Fettsäuren.

A. Cahours und E. Demarçay wurden behufs näherer Untersuchung zwei Arten flüchtiger Flüssigkeiten von einem Stearinkerzenfabrikanten zur Verfügung gestellt. Die

erste war farblos und ihr Siedepunkt lag unter 100⁰, während die zweite etwas bräunlich gelb gefärbte sich weit weniger flüchtig erwies. Beide waren entstanden bei der Destillation der ersten Fettsäuren in einem Strom von überhitztem Wasserdampf.

Jede der beiden Flüssigkeiten wurde für sich einem Reinigungsprocess unterzogen, welcher in successiver Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Sodalösung und Entwässern durch Chlorcalcium bestand, und sodann der fractionirten Destillation unterworfen.

Aus der erst bezeichneten Flüssigkeit wurden so drei verschiedene farblose Fluida gewonnen, deren Siedepunkte bei 32⁰, 68⁰ und 96⁰ lagen und deren Zusammensetzung, welche durch die Analyse ermittelt und durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurde, dieselben als Amylwasserstoff, Hexylwasserstoff und Heptylwasserstoff erkennen liess, welche vollkommen identisch waren mit jenen Kohlenwasserstoffen, die von den obengenannten Chemikern in Gemeinschaft mit Pelouze schon früher aus dem amerikanischen Petroleum isolirt wurden.

Die zweite bräunlichgelbe Flüssigkeit lieferte in ganz gleicher Weise behandelt ausser Heptylwasserstoff noch fünf andere Kohlenwasserstoffe, welche sämmtlich farblose Fluida sind, deren Siedepunkte bei 118⁰, 138⁰, 158⁰, 178⁰ und 200⁰ lagen. Procentische Znsammensetzung und Dampfdichte zeigten an, dass man in ihnen die Wasserstoffverbindungen des Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Duodecyl vor sich habe. Ausserdem gingen bei 280⁰ noch wenige Cubikcentimeter einer Flüssigkeit über, deren Dampfdichte und richtiges Aequivalent zwar wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte, von den Autoren jedoch für Cetylwasserstoff, $C^{32} H^{34}$ alter Schreibweise, gehalten wird. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 241.*). Dr. *G. V.*

Einwirkung des electrolytischen Sauerstoffes auf Glycerin.

Nach Angabe von A. Renard liefert Glycerin, welches man mit zwei Dritttheilen seines Volums 5 procentiger, also sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, bei der Behandlung mit electrolytischem, also ozonhaltigem Sauerstoff verschiedene Oxydationsproducte, unter welchen reichliche Mengen

von Ameisensäure und Essigsäure, sodann Glycerinsäure und Glycerinaldehyd nachgewiesen wurden. Der Letztere bildet eine weisse, amorphe, harte und brüchige Masse, deren starker Geruch an den der Ameisensäure erinnert. Sie schmilzt bei 92° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse liefert der Formel $C^3 H^6 O^3$ entsprechende Zahlen. Der Glycerinaldehyd ist beinahe unlöslich in Weingeist und Aether, löslich dagegen in Wasser. Diese wässerige Lösung reducirt salpetersaures Silberoxydammoniak schon in der Kälte unter Bildung eines Metallspiegels. Unter Zusatz von Ammoniak verdunstet liefert sie Krystalle, welche 37 % Stickstoff enthalten. Durch energische Oxydationsmittel wird der Glycerinaldehyd in Ameisensäure und Essigsäure übergeführt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. p. 266.*). Dr. *G. V.*

Zwei Derivate des Quecksilbermercaptids.

C. L. Jackson und A. Oppenheim erhielten durch Einwirkung von Quecksilberbromid in alkoholischer Lösung auf Mercaptan leicht als weissen Niederschlag Bromquecksilbermercaptid $C^2 H^5 SHg Br$. Dasselbe ist selbst in kochendem Alkohol äusserst wenig löslich, noch weniger in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure.

Die Verfasser mischten Quecksilbermercaptid und Jodoform in siedenden alkoholischen Lösungen. Beim Abkühlen schieden sich schöne hellgelbe, biegsame, lange Nadeln aus, die bei 85°,5 schmelzen und sich erwiesen als additionelle Verbindung von 2 Molecülen Quecksilbermercaptid und 1 Molecül Jodoform $(C^2 H^5 S - Hg - SC^2 H^5)^2 CHJ^3$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1033.*). *C. J.*

Ueber Derivate der normalen Oenanthylsäure

berichtet A. Helms. Die Oenanthylsäure wurde dargestellt durch Oxydation des Oenanthols (Aldehyd der 7. Reihe, aus Ricinusöl gewonnen) mit $H^2 SO^4$ und $K^2 Cr^2 O^7$, bromirt und die Monobromsäure durch Behandlung mit $H^3 N$ in alkoholischer Lösung in die Amidoönanthylsäure $C^7 H^{13} (NH^2) O^2$ übergeführt. Diese krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Oxyönanthylsäure $C^7 H^{13} (OH) O^2$ wurde auf bekannte

Weise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäure erhalten. Die Oxyönanthylsäure, welche das Homologon der C^7-Reihe der Glycolsäure ist, krystallisirt in langen Prismen; sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, scheidet sich aber beim Erkalten ölig ab und erstarrt unter Wasser nicht. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1167.*). *C. J.*

Einwirkung von PCl^5 auf substituirte Amide einbasischer Säuren.

O. Wallach und Mein. Hoffmann berichten:

1) Beim Durchschütteln von zerriebenem PCl^5 mit trocknem Acetanilid entsteht eine hellgelbe, flüssige Masse, die sich bald mit Krystallen durchsetzt; es bildet sich zuerst nach der Gleichung

$$CH^3\,CONH\,.\,C^6\,H^5 + PCl^5 = CH^3\,CCl^2\,NHC^6\,H^5 + POCl^3$$

ein Amidchlorid, welches sehr schnell in das Imidchlorid $CH^3\,CCl\,.\,N\,.\,C^6\,H^5$ übergeht. Lässt man auf das trockne Chlorid-Anilin einwirken, so tritt starke Reaction ein, nach dem Erkalten wird die Masse steinhart. Aus der wässrigen Lösung fällen Alkalien einen dicken Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt büschelförmig gruppirte Nadeln bildet und Aethenyldiphenylamimid ist:

$$CH^3\,CCl\,.\,N\,.\,C^6\,H^5 + C^6\,H^5\,NH^2 = CH^3\,C\begin{matrix}NC^6\,H^5\\NH\,.\,C^6\,H^5\end{matrix} + HCl.$$

2) Zwischen Acetäthylamid ($CH^3\,CO\,NHC^2\,H^5$) und PCl^5 verläuft die Reaction analog der obigen. Jedoch gelang es nicht, die Acetäthylamidchloride wegen ihrer grossen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid zu isoliren. (*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1567.*). *C. J.*

Geschwefelte Gerbsäuren.

H. Schiff hat dte Reaction des $POCl^3$, vermöge welcher er zeigte, dass die Gerbsäure ein ätherisches Anhydrid zweier Molecüle Gallussäure sei, auf aromatische Oxysulfosäuren angewandt. Aus Phenolsulfosäure bei 50—60°, unter Bildung von HCl und HPO^3 eine Verbindung $2C^6\,H^6\,SO^4 - H^2\,O = C^{12}\,H^{10}\,S^2\,O^3$, als mehliges, weisses Pulver erhalten, deren Reactionen mit denen der Gerbsäure übereinstimmen oder doch analog sind.

Trichlorhydrochinonsulfosäure gab ebenfalls ein Product von allen Eigenschaften einer Gerbsäure, dasselbe wurde indessen nicht näher untersucht.

Pyrogallolsulfosäure, welche nach Schiff leicht rein erhalten wird durch Eintragen in ein Gemisch von 1 Molec. Schwefelsäureanhydrid und 1 Mol. gewöhnl. conc. Schwefelsäure — liefert mit $POCl^3$ eine Sulfotanninsäure, welche als eine Gerbsäure aufzufassen ist, in der die Gruppen CO, durch SO^2 ersetzt sind. So ist sie einbasisch, und besitzt 5 OH, in denen H durch Acetyl ersetzt werden konnte, — fast alle Reactionen stimmen überein.

Das nach H. Schiff als dem Pyrogallol isomeres Triphenol anzusehende Phloroglucin — dem jüngst Hlasiwetz und Habermann eine aldehydische Structur zugeschrieben hatten — giebt mit dem obigen Schwefelsäuregemenge ebenfalls eine krystallin. Sulfosäure, woraus mit $POCl^3$ eine Sulfotanninsäure und durch weitere Einwirkung aus letzterer ein weiteres der Gerbsäure entsprechendes Sulfoproduct gewonnen werden. Bemerkenswerth ist noch, dass aus alkohol. Lösungen diese Gerbsäuren nicht durch verdünnte Mineralsäuren gefällt werden, scheinbar paradoxer Weise tritt diese Fällung dann beim Verdünnen mit Wasser ein. (*Ann. Chem. u. Pharm. 178. 2. u. 3. 171.*). *C. E.*

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde.

Bereits vor längerer Zeit erhielt A. W. Hofmann durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin in alkoholischer Lösung eine eigenthümliche Verbindung dieses Alkaloids mit Wasserstoffhypersulfid H^2S^3. Bei einer Wiederaufnahme dieser Versuche durch Ernst Schmidt hat sich herausgestellt, dass nicht nur Strychnin und Brucin (nach Wichelhaus) unter jenen Bedingungen schwefelhaltige Verbindungen liefern, sondern dass von den bekannteren Pflanzenbasen nur sehr wenige z. Bsp. Coffeïn und Theobromin, sich indifferent gegen Schwefelwasserstoff verhalten.

I. Strychnin. Sättigt man eine alkoholische Lösung mit H^2S, so scheiden sich allmälig orangerothe Nadeln aus von der Zusammensetzung $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2(H^2S^2)^3$, während die Hofmannsche sich auch durch grössere Beständigkeit characterisirende Verbindung der Formel $C^{21}H^{22}N^2O^2H^2S^3$ entspricht.

II. Brucin. Leitet man in eine alkoholische Brucinlösung einen anhaltenden Strom von H^2S, so scheiden sich nach einiger Zeit am Boden und den Wänden des Gefässes gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die sich später mit einer gelbrothen Schicht einer anderen Schwefelverbindung überziehen. Erstere sind $C^{23}H^{26}N^2O^4H^2S^2 + 2H^2O$ und schmelzen bei ungefähr 125°. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich obige zweite Verbindung in reichlicher Menge in rubinrothen Krystallen von der Zusammensetzung $C^{23}H^{26}N^2O^4 \left\{ \begin{matrix} H^2S^2 \\ H^2S^2 \end{matrix} \right.$ ausgeschieden. Es ist bei der Darstellung beider Verbindungen darauf zu achten, dass der atmosphärische Sauerstoff freien Zutritt hat. Die Reaction entspricht wahrscheinlich nachstehenden Gleichungen:

1. $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2S + O = H^2O + C^{23}H^{26}N^2O^4H^2S^2$;
2. $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2S + 2O = 2H^2O + C^{23}H^{26}N^2O^4 \left\{ \begin{matrix} H^2S^2. \\ H^2S^2. \end{matrix} \right.$

Verfasser zog ferner in den Bereich seiner Untersuchungen Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin, Atropin, Veratrin, Coniin, Nicotin, Coffein und Theobromin. Sämmtliche mit Ausnahme der beiden letzten treten in Reaction, jedoch ist es bis jetzt noch bei keinem gelungen, so characteristische, reine Verbindungen zu erhalten, wie beim Strychnin und Brucin. Dagegen geht auch hier nur bei Gegenwart von Sauerstoff eine Einwirkung vor sich; wird derselbe vollständig fern gehalten, so macht sich keine Veränderung der Basen durch Färbung der Lösung, oder Abscheidung von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bemerkbar.

Ein nähere Untersuchung behält sich Verfasser vor. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1267.*). *C. J.*

Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral.

Die Analogie zwischen Aldehyd und Chloral ist durch Pinner und Bischoff noch weiter bestätigt worden, dass sie Chloralcyanhydrat, und daraus eine Trichlormilchsäure darstellten, welche sie durch Bereitung von Salzen und Aethern scharf characterisiren konnten. Durch Reduction des Trichlormilchsäureäthyläthers erhielten sie Monochloracrylsäuräthyläther. Als Zwischenphase tritt der Aether der Dichlorsäure auf, während der Monochlorsäureäther nicht mit

Gewissheit nachgewiesen werden konnte. Das directe Reductionsproduct der Trichlormilchsäure wurde leider nicht untersucht; es ist zu vermuthen, dass hiebei direct Malonsäure entsteht, welche durch Verseifung der Chloracrylsäure mit Barythydrat erhalten und mit der aus Cyanessigsäure stammenden Säure übereinstimmend gefunden wurde.

Auch das sogen. Crotonchloral giebt mit Blausäure, und darauf folgend mit Salzsäure, ein Cyanhydrat und eine sogen. Trichlorangelactinsäure, letztere durch Reduction eine Monochlorangelactinsäure. (*Ann. Ch. u. Ph. 179. 1, 2. 74.*). *C. E.*

Ueber Tetramethylammoniumeisencyanür

berichtet L. Barth. Es entsteht, wenn man eine Lösung von Tetramethylammoniumhydrat genau mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure $H^4 Fe Cy^6$ neutralisirt und dann im Vacuum über $H^2 SO^4$ einengt. Es scheidet sich in gelben, krystallinischen Krusten ab und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig $H^2 O$ gereinigt. Lufttrocken enthält es 13 Molecüle Krystallwasser, über $CaCl^2$ getrocknet noch 5 Molecüle und entspricht dann der Zusammensetzung $[(CH^3)^4 N]^4 Fe Cy^6 + 5 H^2 O$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1484.*). *C. J.*

Cuprocyan- und Palladocyanverbindungen.

Durch Auflösen von frisch aus Kupfersulfat mit Kali gefälltem und gewaschenem Kupferoxyd in kalter Cyankaliumlösung und vorsichtiges Abdampfen erhielt Vidau weisse Krystalle, deren Lösung trotz Kupfergehalts weder mit Ammoniak, reinen und kohlensauren Alkalien, Schwefelammonium, noch mit Ferrocyankalium oder einer blanken Eisenklinge die gewohnten Kupferreactionen gab. Diese und andere Erscheinungen deuten an, dass jenes Salz keineswegs ein gewöhnliches Doppelcyanür von Kupfer und Kalium (K Cy, Cu Cy), sondern vielmehr ein Kaliumsalz ist, dessen Säure aus einer Verbindung des Wasserstoffs mit einem Radical besteht, welches aus einer innigen Verbindung des Cyans mit dem Kupfer hervorgegangen ist. Man wird also jenen Körper als Cuprocyankalium ($Cu^2 Cy^4, K^2$) bezeichnen und den weissen Niederschlag, welcher in seiner Lösung durch Säuren, besonders durch Weinsäure entsteht, als Cuprocyanwasserstoffsäure

(Cu^2Cy^4, H^2) auffassen müssen. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird das Cuprocyan des Kaliumsalzes zersetzt, so dass nun alle gewöhnlichen Kupferreactionen wieder hervortreten. Mit den Salzen vieler Schwermetalle giebt das Cuprocyankalium verschieden gefärbte Niederschläge, welche ebenfalls durch Salpetersäure zersetzt und so als Cuprocyanverbindungen erkannt werden. Der Vorgang bei Benutzung von Bleiacetat ist z. B. folgender:

α) $Cu^2Cy^4, K^2 + 2PbO\bar{A} = Cu^2Cy^4, Pb^2 + 2KO\bar{A}$.

β) $Cu^2Cy^4, Pb^2 + 4NHO^6 = 2CuONO^5 + 2PbONO^5 + 4HCy$.

Ein Cuprocyankalium von etwas verschiedener, der Formel Cu^4Cy^4, K^2 entsprechender Zusammensetzung erhielt Vidau in der Gestalt bräunlich gefärbter rhomboïdischer Säulen durch Fällen einer alkalischen Kupfersulfatlösung mit Glucose in der Siedhitze, Auflösen des ein Gemenge von Kupferoxydul mit metallischem Kupfer darstellenden Niederschlags in einer Cyankaliumlösung und Abdampfen. Diese Verbindung zeigt ein der erstbeschriebenen ganz ähnliches Verhalten.

Eine verwandte Verbindung ist das Palladocyankalium $= Pd^2Cy^4K^2$; man erhält sie durch Fällen von Chlorpalladium mit Kali, Auflösen des gewaschenen Niederschlags in Cyankalium und vorsichtiges Eindampfen in Gestalt farbloser, in Wasser löslicher Säulen. Die Zerstörung dieser Verbindung ist schwierig und erfordert die Hülfe von Königswasser. Da dieser Körper zwar Kalk, Baryt, Zink und Eisenoxydul, nicht aber Magnesia, Thonerde und Eisenoxydsalze aus ihren Lösungen fällt, so kann er zur Trennung beider Gruppen benutzt werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 321.*). Dr. *G. V.*

Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Cyankalium.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Verhalten der Hypochlorite gegen verschiedene organische Verbindungen fand S. Zinno, dass unterchlorigsaurer Kalk und Cyankalium sich nach der Gleichung:

$$CaCl^2O^2 + 2KCN = 2KCl + CaC^2N^2O^2$$

umsetzen. Der so entstandene dicyansaure Kalk ist im Wasser kaum löslich; mit kochendem Wasser behandelt liefert er

Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 101. Août 1875.*).

Dr. *G. V.*

Berliner Blau.

Trotz seiner nahen Beziehungen zur Technik und trotz der Leichtigkeit, mit der die Materialien beschafft werden können, ist die Zusammensetzung des löslichen Berliner Blaus und die Beziehung, in der dieser Körper einerseits zum gewöhnlichen Berliner Blau andererseits zum Turnbull Blau steht, noch nicht völlig aufgeklärt. Es schliesst sich hieran die weitere Frage, ob das mittelst gelbem Blutlaugensalz bereitete Berliner Blau immer $Fe^7 Cy^{18}$ ist, oder ob nicht vielmehr aus gelbem Blutlaugensalz gerade so wie aus rothem Turnbull's Blau $Fe^5 Cy^{12}$ entstehen kann. Bei Anwendung von gelbem Blutlaugensalz würde das erste Product lösliches Berliner Blau sein, aus dem dann durch Ferrosalz Turnbulls Blau hervorginge. Skraup ist daran, diesen interessanten Gegenstand zu verfolgen, und wenn gleich seine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so hat sich doch bereits ergeben, dass man das lösliche Berliner Blau mit derselben Zusammensetzung $K^7 Fe^2 (Fe^2) (CN)^{12}$ und, soweit sich bisher beurtheilen lässt, mit ganz denselben Eigenschaften einerseits aus dem gelben Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferridverbindungen und andererseits aus rothem Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferroverbindungen erhält. Das lösliche Berliner Blau giebt mit Ferrosalz einen Niederschlag von Turnbull's Blau. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1019.*).

C. J.

Darstellung des Harnstoffs.

Der Harnstoff wurde 1777 von Rouelle entdeckt, 1799 von Fourcroy beschrieben und benannt. Der filtrirte Urin wird nach Loughlin mit Salpetersäure des Handels (0,2923 Hektog. Säure auf 5,8464 Hektog. Urin) behandelt und freiwillig verdunsten gelassen. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in schwärzlich rothen Schuppen ab, die entfernt und zwischen Filtrirpapier abgepresst werden. Darauf werden sie im 20fachen Gewicht destillirtem Wasser gelöst und auf 200° F. (93,33° C.; 74,67° R.) erhitzt. Sind alle Schuppen gelöst, so wird das vierfache ihres Gewichts Thierkohle zugesetzt, drei Minuten lang im Sieden erhalten,

filtrirt, das Filtrat auf $^1/_8$ eingedampft und krystallisiren gelassen. Sind die Krystalle noch nicht völlig weiss, so muss die Operation wiederholt werden. Die weissen Krystalle werden in dem 20fachen Gewicht Wasser gelöst und reiner kohlensaurer Baryt bis zu völliger Zersetzung zugesetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, salpetersaurer Baryt bildet sich und der Harnstoff wird frei. Das Ganze wird zur Trockne im Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit dem 20 fachen Gewicht Wasser behandelt und wieder zur Trockne gebracht. Dieser Rückstand wird mit 95 proc. Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat zu $^1/_4$ eingedampft und krystallisiren gelassen; die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle sind völlig rein und müssen, da sie zerfliesslich sind, in einer gut verstopften Flasche aufbewahrt werden.

Die Vorzüge dieser Methode sind: das freiwillige Verdunsten des Urins, wobei sich derselbe nicht zersetzt; der directe Zusatz der Salpetersäure, wodurch alkalische Gährung und Zersetzung von Harnstoff vermieden ist; die Reinigung des salpetersauren Harnstoffs, wodurch reiner Harnstoff erhalten wird. (*American Chimist. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 273 seq.*).

R.

Bestimmung und Löslichkeit des Caffeïns.

A. Comaille mischt 5 g. pulverisirten Caffes mit 1 g. calcinirter Magnesia, trocknet die vorher durch Befeuchten teigartige Masse 24 Stunden auf dem Wasserbade. Das grüne Pulver wird mit 100 g. kochendem Chloroform behandelt, welches Coffeïn und Fett löst und beim Destilliren zurücklässt. Der voluminöse Rückstand wird mit ca. 10 g. gestossener Glassplitter — streusandartig — vermischt und dreimal mit siedendem Wasser ausgezogen. Die abgeschiedenen wässerigen Lösungen hinterlassen krystallisirtes, reines Caffeïn. Es versteht sich von selbst, dass der chloroformische Auszug mit Rückflusskühler zu bereiten ist.

Interessant sind die Löslichkeitsverhältnisse des Caffeïns in verschiedenen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. Es lösen nemlich 100 Th.

	a) 15—17° C	b)
Chloroform	= 12,97 Th. u.	b. Siedep. = 19,02.
Wasser	= 1,35 „	Wasser nur bei 65° = 45,55.
Alkohol (absol.)	= 0,61 „	= 3,12.

(*Monit. scientif. Décbr. 1875. p. 1131.*).

C. E.

Phenylenharnstoff

wurde von R. B. Warder dargestellt durch Digestion von Kaliumcyanat mit salzsaurem Phenylendiamin. Die Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht reinigen; durch Sublimation werden farblose, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, die über 300⁰ schmelzen und der Formel

$$\left.\begin{matrix}(CO)^2 \\ C^6\,H^4 \\ H^6\end{matrix}\right\} N^4 \text{ entsprechen.}$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1180.*). C. J.

Vierfach substituirte Harnstoffe.

Während bekanntlich ein-, zwei- und dreifach substituirte Harnstoffe leicht darstellbar sind, waren bis jetzt alle Versuche zur Gewinnung vierfach substituirter Harnstoffe erfolglos geblieben. Es ist jetzt W. Michler gelungen, dieses Ziel durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin zu erreichen. Diäthylamin wurde mit Ligroïn verdünnt und in die Lösung unter Abkühlung $COCl^2$ eingeleitet. Die Reaction verläuft sehr ruhig, salzsaures Diäthylamin scheidet sich aus, die Lösung wird abfiltrirt und das Ligroïn abdestillirt. Tetraäthylharnstoff hinterbleibt als angenehm riechende, bei 205⁰ siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $CO{N(C^2\,H^5)^2 \atop N(C^2\,H^5)^2}$.

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1664.*). C. J.

Beiträge zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

A. Claus veröffentlicht eine ausführliche Arbeit über die Sulfocyanammoniumverbindungen und was damit zusammenhängt. Wir beschränken uns, eine in medicinischer Hinsicht nicht unwichtige Beobachtung wiederzugeben. Heisse concentrirte Sulfoharnstofflösung löst viel Quecksilberchlorür auf, unter Abscheidung von Quecksilber und ohne dass die Flüssigkeit sauer wird. „Hat man so lange Calomel zugesetzt, bis ein Ueberschuss desselben vorhanden ist, filtrirt sodann heiss ab und engt das erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade noch weiter ein, so erhält man beim Erkalten lange

seideglänzende Nadeln, die in der Regel concentrisch gruppirt sind. Diese Verbindung ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich.“ Nach übereinstimmenden Analysen ist das Hg und Cl im Chlorürverhältniss (Calomel) in der Verbindung enthalten. Für ein Molecul Chlorür ($Hg^2 Cl^2$) sind in der wahrscheinlich noch nicht vollkommen reinen Verbindung weniger als 7 Molecule Sulfoharnstoff ($CS N^2 H^4$) gefunden worden. Sulfoharnstoff, selbst in nicht unbeträchtlichen Mengen, übt keinen merklichen Einfluss auf den thierischen Organismus; dagegen würde es sicher von Belang sein, ein in Wasser lösliches Calomelpräparat anwenden zu können. A. Claus will die Untersuchung nach dieser Seite hin demnächst vervollständigen. (*Annal. d. Chem. u. Pharm.* *179.* *p. 132.*).

C. E.

Camphor und Camphene.

Schon Dumas hat im Jahr 1832 darauf hingewiesen, dass zwischen den Formeln des Terpenthinöls ($C^{10} H^{16}$) und des Camphors ($C^{10} H^{16} O$) nähere Beziehungen obwalten, ohne dass es ihm geglückt wäre, eine Metamorphose des einen Körpers in den anderen zu bewerkstelligen. Wie der in dieser Beziehung glücklichere Berthelot fand, lag die Schwierigkeit in dem Umstande, dass das Camphogen weder im Terpenthinöl noch in der festen Verbindung des Terebenthens mit Chlorwasserstoff präexistirt. Es musste der isomere Zustand des Terpenthinöls durch zwei consecutive Operationen zweimal geändert werden, um die den Camphenverbindungen eigenthümliche moleculare Structur herbeizuführen. Berthelot hat das erreicht und seine Arbeiten haben durch Riban noch eine weitere Vervollständigung in der Richtung der Rückbildung von Laurineencamphor in Camphen erfahren.

Zu letzterem Behufe wurde zunächst der Camphor $C^{10} H^{16} O$ nach der bekannten Methode durch Erhitzen auf 200° mit weingeistiger Kalilösung in Borneocamphor = $C^{10} H^{18} O$ übergeführt, hieraus durch Behandeln mit rauchender Salzsäure bei 100° der Chlorwasserstoffäther des Borneols = $C^{10} H^{16}$, HCl gewonnen, welcher sich mit kochendem Wasser in Berührung in Chlorwasserstoffsäure und ein Camphen, das sogenannte Borneocamphen = $C^{10} H^{16}$ spaltet. Viel besser geht diese Spaltung von statten, wenn anstatt Wasser ein Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung angewendet und mit diesem 78 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 180°

erhitzt wird. Das alsdann durch Wasserzusatz als Niederschlag erhaltene Borneocamphen bildet feste Krystalle, schmilzt bei 47° und siedet bei 157°. Die während der verschiedenen Operationen erfolgten chemischen Vorgänge lassen sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:

$$C^{10} H^{16} O + H^2 = C^{10} H^{18} O,$$
$$C^{10} H^{18} O + HCl = C^{10} H^{16}, HCl + H^2 O,$$
$$C^{10} H^{16}, HCl + KOH = C^{10} H^{16} + KCl + H^2 O.$$

Während diese Rückbildung des Camphors in Camphen das Verdienst von Riban zum grösseren Theile ist, hat Berthelot den Weg gezeigt, um aus Terpenthinölcamphen ächten Laurineencamphor herzustellen, indem er Terpenthinöl erst mit Hülfe von Platinmohr, dann durch Einwirkung von Chromsäure direct oxydirte. Riban erhitzt linksdrehendes Terpenthinölcamphen mit doppeltchromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure sechzehn Stunden lang in einem Glaskolben mit aufgesetzter weiter Glasröhre. Wird nun ein Wasserdampfstrom durchgeleitet, so destillirt mit dem Wasser Laurineencamphor über, welcher durch Waschen mit alkalischen Flüssigkeiten, mehrmalige fractionirte Destillation und schliessliche Sublimation mit Kalk von allen Beimengungen befreit wird. In seinem optischen Verhalten weicht er vom Laurineencamphor ab, da er polarisirtes Licht nach der entgegengesetzten Seite dreht, doch glaubt Riban durch Anwendung von rechtsdrehendem englischem Terpenthinöl statt des linksdrehenden französischen auch in diesem Punkt Uebereinstimmung erzielen zu können. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Série. Tom. XXII. pag. 85 u. 88. Août 1875.*) Dr. *G. V.*

Monobromcamphor.

Clin hat mit Monobromcamphor, $C^{10} H^{15} Br O$, welchen er durch directe Einwirkung von Brom auf Camphor ohne Druck oder Destillation in schönen Krystallen erhielt, an verschiedenen Thieren subcutan operirt. Da er hierbei eine regelmässige Abnahme der Körpertemperatur, der Zahl der Herzschläge und der Inspirationen wahrnahm, ohne dass Verdauungsstörungen eingetreten wären, so verwendete er den Monobromcamphor bei verschiedenen Nervenleidenden als Sedativum und zwar stets mit gutem Erfolge. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 358.*)

Dr. *G. V.*

Dibromcamphor.

Während der Monobromcamphor in letzter Zeit vielfach besprochen und auch seine Einführung in den Arzneischatz, zwar ohne besonderen Erfolg, versucht wurde, hat man sich mit dem Dibromcamphor weniger beschäftigt. Nach Montgolfier gewinnt man denselben leicht durch Erhitzen von 1 Aeq. Camphor mit 4 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren, auf dem Wege folgender Reaction:

$$C^{10}H^{16}O + 4Br = C^{10}H^{14}Br^2O + 2HBr.$$

Der Dibromcamphor sublimirt noch bei 100° sehr wenig, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in Chloroform, Chlorkohlenstoff und Benzin, auch in Schwefelsäure. In weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam in Berührung gebracht, wird Camphor wieder daraus regenerirt. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Nouvelle Série. T. XXIII. pag. 253. 1875.*). *G. V.*

Relative Constitution des Eugenols.

H. Wassermann hat unter Leitung Erlenmeyers den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Nelkenöls einer genaueren Untersuchung unterzogen. Dieser Körper — empirische Formel: $C^{10}H^{12}O^2$ — wurde schon früher als phenolartige Verbindung erkannt und von Cahours Eugenol benannt. Wassermann gewann aus 10 Pfund gepulverter Nelken 1 Pfund ätherisches Oel, welches bei der Verseifung 5,18 g. des von Ettling beobachteten Kohlenwasserstoffes zurückliess. Das Rohproduct enthielt keine Salicylsäure und wurde durch Salzsäure zerlegt und direct der Destillation unterworfen, hierbei bleibt ein polymerisirter Rückstand.

Der Siedepunkt liegt nach Wassermann bei 247,5° C., das spec. Gewicht bei 0° = 1,0779, bei 18,5° = 1,0630. Das Eugenol reagirt nicht auf Pflanzenfarben, färbt Eisenchloridlösung blau, reducirt nicht kalische Kupferlösung, giebt mit Silbernitrat in sehr wenig Ammoniak einen Spiegel.

Eugenol oxydirt mit Chromsäuregemisch, zerfällt geradezu in Wasser, Kohlendioxid und Essigsäure:

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^{20} = C^2H^4O^2 + 8CO^2 + 4H^2O.$$

Der im Eugenol enthaltene Benzolkern lässt sich conserviren — nach Versuchen Gräbe's und Borgmann's — durch Oxydation ätherartiger Verbindungen. Aethyleugenol gewann Wassermann in fast theoretischer Menge aus Eugenol, Aethylbromür bei Gegenwart von Kali. (Siedepunkt 254° C., spec. Gew. bei 0° = 1,0260, bei 18,5° C. = 1,0117.) Derselbe poly-

merisirt sich ebenfalls leicht beim Destilliren und giebt in der That bei der Oxydation Essigsäure und Aeth-Methoxybenzoësäure $C^{10} H^{10} O^{4}$.

Letztere mit 2 HJ unter Druck behandelt zerfällt geradezu in Jodmethyl, Jodäthyl und Protocatechusäure, Thatsachen die für die Constitution des Eugenols, als auch für die Wichtigkeit der bezogenen Reactionen von grossem Interesse sind.

Erlenmeyer stellt noch Untersuchungen in Aussicht, welche die Stellung des Eugenols und seinen Zusammenhang mit dem Vanillin noch weiter aufklären sollen. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. 79. 366.* *C. E.*

Anetholderivate.

Landolph verschaffte sich den zu ihrer Darstellung nothwendigen Anetholwasserstoff oder Aniscamphor durch Behandeln des reinen bei 230° siedenden und durch wiederholte Rectification von russischem Anisöl erhaltenen Anethols mit Salpetersäure, Waschen des Productes mit verdünnter Sodalösung und Destillation. Von der so erhaltenen Mischung von Anisaldehyd mit Aniscampher wird der erstere durch doppeltschwefeligsaures Natron in eine krystallisirte Verbindung übergeführt, diese dann mit Aetherweingeist gewaschen und aus der Waschflüssigkeit durch Destillation endlich der Aniscamphor oder Anetholwasserstoff $= C^{10} H^{16} O$ rein gewonnen. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man lange Krystallnadeln von den Eigenschaften der Anissäure.

Wird der Aniscamphor mit alkoholischer Kalilösung 18 Stunden lang in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so entstehen zwei neue Körper.

Der Erste krystallisirt in farblosen klinorhombischen Lamellen von der Formel $C^{16} H^{18} O^{3}$, ist also der Aether des Anisalkohols oder ein Isomeres desselben. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzin, kaum in Wasser. Mit wasserfreier Essigsäure sechs Stunden auf 100° erwärmt, entsteht sein essigsaures Salz, welches eine schmierige, durch Wärme leicht zersetzbare Masse bildet.

Der zweite harzartige Körper tritt um so reichlicher auf, je länger die alkoholische Kalilösung auf den Aniscamphor gewirkt hat und je concentrirter sie war. Es hat die Zusammensetzung $C^{20} H^{22} O^{3}$, ist brüchig und schmilzt bei 65°. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 6. Série. Tome XXII. pag. 259.*). Dr. *G. V.*

Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloïde zu den verschiedenen Lösungsmitteln im krystall., amorphen und nascirenden Zustande.

Prescott wandte, um die Löslichkeitsverhältnisse von reinem Morphium und Chinin im krystallinischen, amorphen und frisch ausgeschiedenen Zustande zu ermitteln, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Benzol an. Diese Auflösungsmittel waren vorher gewaschen und somit von allen Unreinheiten befreit worden. Das sp. Gew. des Aethers war bei 15° C., 0,7290, das des Chloroforms 1,4953, das des Amylalkohols 0,8016 und endlich des Benzols 0,8766.

Diese Lösungsmittel wirkten alle 5 Minuten im Siedpunkt auf die Alkaloïde ein. Um das Alkaloïd im nascirenden Zustand zu lösen, wurde dasselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und erwärmt, dann mit dem entsprechenden Lösungsmittel geschüttelt und die Mischung bis zu dessen Siedpunkt erhitzt. Mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, geschüttelt und fünf weitere Minuten erwärmt, wird das Ganze auf ein Filter geschüttet und im Filtrat das gelöste Alkaloïd bestimmt.

1 Theil Morphium verlangte von diesem gewaschenen Lösungsmittel folgende Gewichtstheile und zwar:

	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.	Benzol.
a) im krystallinisch. Zustande	6148	4379	91	8930
b) im amorphen Zustande	2112	1977	—	—
c) im nascirenden Zustande	1062	861	91	1997

Dahingegen wurde 1 Theil Chinin in folgenden Gewichtstheilen gelöst:

	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.	Benzol.
a) im krystallinisch. Zustande	719	828	—	—
b) im amorphen Zustande	563	—	40	531
c) im nascirenden Zustande	526	178	22	376

Krystallinisches Morphium verlangte, wenn es bei 25° C., 15 Minuten lang mit gewaschenem Chloroform behandelt wurde, 9770 Gew.-Theile desselben zur Lösung. Mit kochendem Chloroform behandelt und nach 12stündiger Ruhe filtrirt, war noch 1 Theil kryst. Morphium in 6209 Theilen gelöst. Die Lösungen waren alle übersättigt, denn Alkaloïde schieden sich nach kurzer Zeit aus.

Wurde die saure Morphiumlösung stark alkalisch mit Kali gemacht, so waren anstatt 861 = 5656 Gew.-Theile Chloroform nöthig, um 1 Theil zu lösen.

Die Morphiumrückstände aus Aether, Chloroform und Benzol waren amorph; aus Amylalkohol krystallinisch. Die Chininrückstände aus Aether und Amylalkohol dahingegen krystallinisch, aus Chloroform und Benzol amorph. (*The american Chemist. September 1875. No. 63. p. 84.*). *Bl.*

Epichlorhydrin

lässt sich nach E. W. Prevost vortheilhaft darstellen, indem man Dichlorhydrin in einer geräumigen mit Kühler verbundenen Retorte schwach erwärmt und dann gepulvertes Natronhydrat (250,0 NaOH auf 550 C. C. Dichlorhydrin) allmählig hinzufügt. Die erzeugte Wärme genügt, das Wasser mit etwas Epichlorhydrin abzudestilliren, wobei man aber die Temperatur 130^0 nicht überschreiten darf, da sonst auch Dichlorhydrin übergeht. Wenn alles NaOH eingetragen ist, und man nun erwärmt, so geht fast reines Epichlorhydrin über. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 160.*). *C. J.*

Fabrication des Eosins.

Ueber die Darstellung der Eosins-Kaliumverbindung des Tetrabromfluorescins, geben die Herren Bindschedler und Busch zu Basel, folgende Notizen: Man geht aus von der Benzoldisulfosäure, erhält daraus durch Schmelzen mit überschüssigem Natronhydrat Resorcin, führt dieses durch Phtalsäure in Fluoresceïn über.

Letzteres vereinigt sich sehr leicht mit Brom zu Tetrabromfluoresceïn, dem Eosin des Handels, dasselbe verhält sich wie eine Säure. Das Eosin giebt besonders auf Seide brillante Farbentöne und kostet im Handel 100 frcs. à Kilog., während Resorcin und Phtalsäure zu je 30, und Brom zu 5 frcs. à Kilog. stehen. (*Monit. scientif. Oct. 1875. 974.*). *C. E.*

Synthetische Bildungsweise des Vanillins.

F. Tiemann berichtet: Unterwirft man das Calciumsalz der Vanillinsäure der trocknen Destillation, so erhält

man reines bei 200° siedendes Guajacol, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Brenzcatechin synthetisch dargestellten und dem aus Buchentheerkreosot isolirten übereinstimmt. Hierdurch bestätigt sich die Auffassung der Vanillinsäure als Monomethylprotocatechusäure. Wie Verfasser bereits früher (Ber. d. ch. Ges. VIII, 514) mittheilte, befindet sich unter den Zersetzungsproducten, welche die Dimethylprotocatechusäure bei der Behandlung mit verdünnter HCl im zugeschmolzenen Rohre bei 130—140° liefert, die Vanillinsäure. Da nun aber die Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure, diese aus Paroxybenzoësäure, die letztere aus Phenolkalium und Kohlensäure u. s. f. aufgebaut werden kann, so fehlte für die Synthese des Vanillins nur noch die Rückwärtsumwandlung von Vanillinsäure in Vanillinaldehyd. Verfasser bemühte sich nun auch, diese auszuführen, was auch gelang.

Gleiche Molecüle von vanillinsaurem und ameisensaurem Calcium wurden innig gemengt und gepulvert in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Er erhielt ein öliges, nach Guajacol riechendes, nicht erstarrendes Destillat. Dieses wurde stark mit Aether verdünnt und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Letztere gab nach dem Zersetzen mit H^2SO^4 an Aether Vanillin ab, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten wurde.

Die Ausbeuten an Vanillin waren allerdings sehr gering. Nichtsdestoweniger zeigt die obige Bildungsweise des Vanillins, dass dasselbe der Klasse der synthetisch darstellbaren organischen Verbindungen zuzuzählen ist. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1123.*). *C. J.*

Coniferylalkohol, sowie Aethyl- und Methylvanillin.

Nach Ferd. Tiemann spaltet sich das Coniferin $C^{16}H^{22}O^8$ bei der Einwirkung von Emulsin unter Aufnahme von H^2O in Traubenzucker und eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $C^{10}H^{12}O^3$, welche bei 74—75° schmilzt und bei der Oxydation als einzige Zersetzungsproducte Vanillin, Protocatechusäure und Essigsäure liefert und nach ihrem sonstigen Verhalten als Coniferylalkohol bezeichnet werden muss.

Methylvanillin. Dasselbe ist leicht darzustellen. Man löst gleiche Molecüle Vanillin und KOH in etwas Weingeist

und bringt zur Trockne, wobei das Kaliumsalz des Vanillins als krystallinische, hellgelbe Masse zurückbleibt. Dies wird nun in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht, nach beendigter Umsetzung wird das nicht angegriffene Jodäthyl und der meiste Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit $H^2 O$ verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der mit Thierkohle entfärbten ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten lange prismatische, reine weisse Krystalle ab. Das Aethylvanillin $C^6 H^3 \begin{matrix} OCH^3 \\ OC^2 H^5 \\ COH \end{matrix}$ schmilzt bei 64 — 65° und ist unzersetzt sublimirbar.

Methylvanillin $C^6 H^3 \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \\ COH \end{matrix}$ wird in gleicher Weise erhalten, wenn man Methyljodid und Methylalkohol verwendet. Es ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, welches bei 285° unzersetzt siedet und in einer Kältemischung zu zarten Nadeln erstarrt, die zwischen 15 — 20° schmelzen.

Aethyl- wie Methylvanillin besitzen einen deutlichen Vanillegeruch. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1127.*)

C. J.

Chininsalze der Salicylsäure und der Carbolsäure.

Nach Julius Jobst giebt eine wässrige Lösung von salzsaurem Chinin in der Kälte mit salicylsaurem Ammoniak einen käsigen Niederschlag von salicylsaurem Chinin, welches aus Alkohol in wunderschön ausgebildeten Prismen von concentrischer Gruppirung krystallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine alkoholische Chininlösung mit einer alkoholischen Salicylsäurelösung vollständig gesättigt und der Alkohol langsam verdunstet wird. Das Salz ist wasserfrei und hat die Formel $C^{20} H^{24} N^2 O^2, C^7 H^6 O^3$, löst sich in 225 Theilen Wasser von + 16°, in 20 Theilen Alkohol von 90 Vol. % bei + 13° und in 120 Theilen Aether bei + 16° und enthält 70,12 % Chinin.

Auch das carbolsaure Chinin lässt sich sowohl aus Wasser als auch aus Weingeist in zarten nadelförmigen Krystallen darstellen. Dieses Salz bei 130° getrocknet, entspricht der Formel $C^{20} H^{24} N^2 O^2, C^6 H^6 O$, mit einem Chiningehalt von 77,51 %. Es löst sich bei + 16° in 400 Theilen

Wasser, bei + 13° in 80 Theilen Alkohol von 90 Vol. % und in wenig Aether. (*Repertor. für Pharmac. Bd. XXIV. pag. 193.*). *C. Sch.*

Chinicin und Conchinicin.

Die krystallisabeln Basen der ächten Chinarinden sind von amorphen basischen Substanzen begleitet, die nach O. Hesse im wesentlichen aus Chinicin und Cinchonicin bestehen, ein Gemenge beider lässt die characteristischen Eigenschaften des einen und des andern eben weniger deutlich hervortreten. O. Hesse stellte sich zum Entscheid dieser Frage die betreffenden amorphen Alkaloïde aus Chinin und Conchinin, beziehungsweise aus Cinchonin und Cinchonidin dar, indem er die entwässerten Bisulfate bis gegen 135° erhitzte. Die Umwandlung ist meist glatt und findet ohne Gewichtsverlust statt. Zahlreiche Analysen stellten fest, dass im Chinicin und Cinchonicin Isomere des Chinicin und Cinchonins vorliegen. Beide drehen nach rechts, doch keineswegs so, dass es dem Mittel der Drehungsvermögen der bezügl. Muttersubstanzen Chinin + Conchinin, Cinchonin + Cinchonicin, — wie von Pasteur vorausgesetzt wurde — entspräche.

O. Hesse vermuthet ferner, dass die von Weidel aus dem Cinchonin vielmehr vom Cinchonicin herzuleiten seien, gemäss ihrer Darstellung und dem grösseren Reactionsvermögen des letztern gegenüber dem seines Isomeren. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. 178. 2, 3. p. 244.*). *C. E.*

Opianin.

O. Hesse wies durch Vergleichung eines von Hinterberger als sogen. Opianin bezeichneten Präparates mit Narcotin nach, dass ersteres mit letzterem identisch sei. Dies ergab sich aus den Resultaten der Verbrennungsanalyse sowohl des „Opianins“ selbst, als seines Platindoppelsalzes, deren Resultate vollkommen gut auf die Formel des Narcotins passten. Ferner wurden Krystallform, Drehungsvermögen, Schmelzpunkt für beide durchaus gleich befunden, so dass also das „Opianin“ als eigenthümliches Opiumalkaloïd zu streichen ist. (*Ann. Chem. u. Pharm. 178. 2, 3. 241.*). *C. E.*

Eine neue Synthese des Betaïns

ist Peter Griess gelungen. Davon ausgehend, dass Betaïn als dreifach methylirtes Glycocoll $C^2 H^2 (CH^3)^3 NO^2$ aufgefasst werden kann, versuchte Griess die Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glycocoll. Auf 1 Molecül Glycocoll in Kalilauge gelöst nimmt man etwas mehr als 3 Mol. $CH^3 J$ und soviel Methylalkohol, dass eine homogene Masse entsteht. Nach und nach geht die alkalische Reaction in eine saure über, man macht von neuem mit KOH alkalisch und wiederholt dies so oft, bis selbst nach einem weiteren Zusatz von $CH^3 J$ die alkalische Reaction nicht mehr aufgehoben wird. Das Betaïn scheidet man durch HJ ab; der braune, sofort entstehende Niederschlag ist ein Perjodid, wird in $H^2 O$ suspendirt und durch Behandlung mit $H^2 S$ in jodwasserstoffsaures Betaïn verwandelt, aus welchem sich nach bekannten Methoden die übrigen Verbindungen dieser Base, sowie auch diese selbst im freien Zustande darstellen lassen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1407.*).

C. J.

Gaultherylen.

Bei Gelegenheit der Verarbeitung eines dunkel gefärbten Gaultheriaöls erhielt Rud. Biedermann eine beträchtliche Menge Gaultherylen. Der fractionirten Destillation unterworfen, zeigte es bald den constanten Siedepunkt von 160°. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem, von dem des Terpenthinöls durchaus verschiedenem Geruch. Elementaranalyse und Dampfdichte-Bestimmung ergaben die Zusammensetzung $C^{10} H^{16}$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1677.*).

C. J.

Emetin.

A. Glénard hat als Resultat seiner Arbeiten zur Darstellung des reinen Alkaloïds der Ipecacuanha der Akademie eine längere Abhandlung übergeben. Wir entnehmen derselben, dass sich das Emetin am Einfachsten durch Behandlung einer Mischung von gepulverter Ipecacuanha und Kalk mit Aether gewinnen lässt. Man löst den Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszugs in angesäuertem Wasser, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das so gewonnene Emetin ist beinahe farblos und nach der Formel $C^{30} H^{22} NO^4$ zusammengesetzt

In verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, liefert es beim vorsichtigen Abdampfen ein aus farblosen Nadeln bestehendes Salz von der Zusammensetzung $C^{30} H^{22} NO^{4}$, HCl aus dessen Lösung reines Emetin durch ein Alkali wieder gefällt werden kann. Ammoniak fällt daraus nicht alles Emetin, sondern nur einen Theil desselben und zwar um so weniger, je saurer das Salz war, weil nemlich Emetin in Chlorammonium löslich ist. Dabei findet eine eigentliche Zersetzung des Chlorammoniums durch das Emetin statt, denn wenn Letzteres mit einer Chlorammoniumlösung geschüttelt wird, so lässt sich eine Entwicklung von Ammoniak constatiren und beim Verdunsten erhält man Krystalle einer Doppelverbindung von chlorwasserstoffsaurem Emetin und Chlorammonium. Uebrigens soll auch Chinin in ganz ähnlicher Weise sich gegen Chlorammonium verhalten. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 175. Sept. 1875.*). Dr. *G. V.*

Nachweis von Blut.

Zum Zweck des forensischen Nachweises von Blut ist die Methode Teichmanns am meisten in Aufnahme gekommen, nach welcher unter dem Mikroskop die Bildung von Krystallen von essigsaurem Hämin beobachtet wird, wenn man auf Blut Chlornatrium und Essigsäure einwirken lässt.

Nach Husson liefert die Einwirkung von Jod auf das Blut eines der sichersten Mittel, um die Gegenwart von Hämin und Hämatin zu constatiren. Das Hämoglobin spaltet sich nemlich, indem es Jod absorbirt, in Hämatin und Globulin, und man kann die Bildung der Krystalle von Jodhämin und jodwasserstoffsaurem Hämatin unter dem Mikroskop direct verfolgen. Hierzu genügt es, dem mit Jod behandelten Blute einen Tropfen Essigsäure zuzusetzen und den Objectträger zu erwärmen.

Diese Merkmale verleihen neben anderen dem Aufsuchen des Blutes auf dem Wege mikrochemischer Prüfung eine erhöhte Sicherheit. Dieser Weg ist oft der allein anwendbare, wenn es sich um Flecken handelt, in denen die Blutkügelchen schon zerstört sind. Freilich bedarf es zur überzeugenden Beweisführung in solchen Fällen des Zusammenwirkens spektroskopischer, mikrochemischer und mikrographischer Untersuchung und auch dann muss das Resultat mit Vorsicht aufgenommen und nicht als unfehlbar angesehen werden. Zwischen den Amerikanern Richardson und Woorward hat

sich in dieser Hinsicht eine sehr lebhafte und von den dortigen wissenschaftlichen Kreisen mit grossem Interesse verfolgte Discussion entsponnen. In einem Punkte sind Beide einig. Sie erklären es nemlich für unmöglich, aus der Messung der rothen Blutkügelchen einen fest begründeten Schluss zu ziehen, ob das untersuchte Blut dem Menschen oder einem Hausthiere aus der Klasse der Säugethiere angehörte.

Aehnlich mag es sich auch mit der mikrochemischen Untersuchung verhalten. Wenigstens äussert sich Husson nicht darüber, ob das aus dem Blute verschiedener Thiere gewonnene Jodhämin Unterschiede zeige und so wird man annehmen dürfen, dass dieses nicht der Fall oder wenigstens noch keine solchen Unterschiede gefunden seien. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 326 und 329.*). Dr. *G. V.*

Bestimmung des freien Sauerstoffs im Harn.

Die neue von D. Freire angegebene Methode besteht darin, dass man 50 C.C. Harn mit 0,002 g. Pyrogallussäure versetzt, mit ausgekochtem destillirtem Wasser verdünnt, durch eine Schicht Terpenthinöl die Luft von der Oberfläche absperrt und nun einen Ueberschuss von Ammoniak mit Hülfe einer Pipette zu der wässerigen Flüssigkeit bringt. Diese wird nun je nach der Menge des darin gelösten freien Sauerstoffs mehr oder minder dunkel sich färben, durch eine titrirte Zinnchlorürlösung aber wieder farblos. Die Menge der zu dieser Entfärbung nöthigen Zinnchlorürlösung aber ist der gesuchten Sauerstoffmenge direct proportional. Der Titer der Zinnchlorürlösung wird dadurch gestellt, dass man eine Lösung von 0,002 g. Pyrogallussäure in Ammoniak bis zur Sättigung mit Sauerstoff der Luft aussetzt, wobei 0,52 C.C. desselben aufgenommen werden und nun die Menge der zu ihrer Entfärbung nöthigen Menge Zinnchlorürlösung notirt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 267.*). Dr. *G. V.*

Sulfocarbonate.

Man nimmt gewöhnlich an, dass durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoff auf die alkalischen Mehrfachschwefelmetalle Sulfocarbonate entstehen unter Abscheidung alles Schwefels, welcher über das Einfachschwefelmetall hinaus

vorhanden ist; doch hat man schon längst beobachtet, dass ein Theil des Mehrfachschwefelmetalls der Zersetzung zu entgehen scheint, da die Menge des abgeschiedenen Schwefels erheblich hinter dem berechneten Quantum zurückbleibt. Gélis hat die Ursache hiervon ermittelt, indem er fand, dass diejenigen Sulfocarbonate, welche aus Mehrfachschwefelmetall hergestellt waren, als Basis keineswegs Einfach-, sondern Zweifach-Schwefelmetall enthielten, also nicht wie die aus Einfachschwefelmetall nach der Formel CS^2, MS, sondern $= CS^2$, MS^2 zusammengesetzt waren. Abscheidung von Schwefel findet also nur statt, wenn drei- oder vierfach Schwefelmetalle angewendet wurden, und dann wird sich nur derjenige Schwefel abscheiden, welchen das Schwefelmetall über 2 Aeq. enthalten hat.

Diese zwei Reihen von Sulfocarbonaten zeigen in mancher Hinsicht ein abweichendes Verhalten. Die gewöhnlichen, welche ein Einfachschwefelmetall als Basis enthalten, sind selbst in verdünntem Weingeist kaum löslich, leicht dagegen diejenigen mit Zweifachschwefelmetall, und es kann dieses Verhalten wie zur Unterscheidung, so zur Trennung Beider benutzt werden. Im Uebrigen ist die Verwechslung leicht möglich, da z. B. die Farben der Niederschläge, welche beide mit Metallsalzen geben, völlig gleich sind. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII, pag. 357.*).

Dr. *G. V.*

Doppelsulfocarbonat.

Mermet hat zu der Lösung eines Nickelsalzes so lange eine Auflösung von sulfokohlensaurem Natron gesetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag von sulfokohlensaurem Nickel wieder verschwunden war. Diese Flüssigkeit gab bei mehrtägigem Stehen glänzende, wohlausgebildete und daher zur krystallographischen Bestimmung geeignete Krystalle eines Doppelsalzes von Sulfokohlensäure mit Nickel und Natron.

Derselbe hat auch gefunden, dass Nickelammoniak ein zuverlässiges und bequemes Mittel ist, um sich von der Anwesenheit der Sulfokohlensäure in den vom Handel für die Vertilgung der Phylloxera vastatrix gelieferten Sulfocarbonaten zu überzeugen. Zu dem Ende bringt man in einen verschliessbaren Probircylinder einige Tropfen gelöstes Nickelsulfat, Ammoniak im Ueberschuss und verdünnt mit Wasser

bis zur Entfärbung. Werden zu dieser Mischung auch nur die kleinsten Mengen gelöster Sulfocarbonate gebracht, so entsteht eine characteristische Johannisbeerfarbe, welche selbst bei einer 60,000fachen Verdünnung noch sichtbar ist. Lösliche Schwefelmetalle geben dagegen mit dieser Probeflüssigkeit eine gelbe bis braune oder schwarze Farbe. Selbstverständlich kann die oben angegebene Reaction auch umgekehrt zum Nachweis von Nickel benutzt werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. pag. 352.*). Dr. *G. V.*

Werthbestimmung von Sulfocarbonaten.

Nach Delachanal und Mermet kann man den Gehalt der jetzt in grossen Mengen zu technischen Zwecken im Handel vorkommenden Sulfocarbonate der Alkalimetalle an Schwefelkohlenstoff sehr einfach in folgender Weise ermitteln. Man bringt zu der in einem Kochkolben befindlichen Lösung des Sulfocarbonats in seinem fünfzehnfachen Gewicht Wasser eine Auflösung von essigsaurem Blei und erhitzt zum Kochen, wodurch der ursprünglich entstandene rothe Niederschlag von sulfokohlensaurem Blei sich in schwarzes Schwefelblei und Schwefelkohlenstoff spaltet, welcher letztere mit dem Wasserdampfe entweicht. Dieser wird beim Leiten durch auf 120° erwärmte Schwefelsäure zurückgehalten und der weitergehende Schwefelkohlenstoff in eine gewogene Menge von Olivenöl geleitet, welches ihn absorbirt und dessen Gewichtszunahme so direct die Menge des im geprüften Alkalisulfocarbonate enthaltenen Schwefelkohlenstoffs angiebt. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. p. 178. Sept. 1875.*). Dr. *G. V.*

Trennung des Cholesterins von Fetten.

A. Comaille verseift auf Cholesterin zu untersuchende Fettsubstanzen mit Natronlauge, lässt erkalten und nimmt die seifige Masse in Wasser auf und entzieht das Cholesterin durch Schütteln mit Aether. (*Monit. scientif. 1875. 1137.*). *C. E.*

Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung.

Kerol Nicol beschreibt mehrere Versuche bezüglich der Inversion, und findet, dass Verdünnungsgrad der Zuckerlösung, Säurequantum, Temperatur und Zeitdauer bei der Inversion in offnen Gefässen eine wesentliche Rolle spielen. Wir führen nur an, dass bei 54° C. die Inversion sehr unvollständig gelang; dagegen bei 100° C. (wobei jedes Mal 1,25 g. Rohrzucker in 200 C. C. Wasser gelöst und mit 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. versetzt wurde), schon nach 30 Minuten langem Erhitzen 99,76 % des angewandten Zuckers in Traubenzucker übergingen. Diese Zeitdauer scheint desshalb als die geeignetste; jedoch war auch bei 3 stündigem Erhitzen keine Caramelisirung eingetreten. Wie aber die Verdünnung und Säuremenge mit der zu invertirenden Zuckermenge steigen muss, wenn man in der gleichen Zeit zum Ziele kommen will, geht aus folgendem Versuch hervor. 3 g. Rohrzucker waren in 200° C.C. Wasser gelöst, mit 10 Tropfen obiger Salzsäure versetzt und 30 Minuten auf 100 Grad erhitzt. Hierbei wurden nur 94,43 % invertirt. Als der Verfasser dagegen 400 C.C. Wasser und 20 Tropfen Salzsäure anwandte, erhielt er nach ebenfalls halbstündigem Erhitzen auf 100° eine Inversion von 99,78 %. (*Zeitschrift für analytische Chemie 14. II. 177.*). Dr. *E. F.*

Verhältniss der Mischbarkeit von fetten und flüchtigen Oelen mit concentrirter Essigsäure.

Folgende Oele mischen sich nach Bornes in jedem Verhältniss mit Essigsäure (Eisessig):

Ricinus-, Croton-, Nelken-, Kümmel-, Rosmarin-, Sandel-, Cajeput-, Orangen-, Bergamott-, Anis-, flüchtiges Mandel-, Dosten-, Kamillen-, Eucalyptus-, Zimmt-, Cassia-, Lavendel-, Mairan-, Piment-, Sassafras-, Calmus-, Wermuth-, Orangenblüth-, Cubeben-, Coriander-, Fenchel-, Römisch-Kümmel-, Pfeffermünz-, Geranium-, Rauten-, Sadebaum-, Muskatnuss-, Senf-, Salbei-, Myrthen-, Poley-, Bernstein-Oel.

Bei nachbenannten Oelen finden andere Verhältnisse statt:

	Oel.	Essigsäure.
Mandelöl fettes	7 Vol.	1 Vol.
Olivenöl	8 „	1 „

Oel.		Essigsäure.
Leberthran	7 Vol.	1 Vol.
Leinöl	7 „	1 „
Rhodiumöl	4 „	1 „
Terpenthinöl	$^1/_2$ „	1 „
Zitronöl	2 „	1 „
Copaivaöl	$^1/_{20}$ „	1 „
Wachholderöl	1 „	1 „

(*The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 273. Septbr. 1875. p. 221.*). *Wp.*

Neu entdeckte Wismuthlager in Frankreich.

Carnot stattet der Academie einen längeren Bericht über die in Frankreich entdeckten Wismuthlager mit, dem ich Folgendes entnehme.

Die Lager sind in der Nähe Meymacs (Carreze) südlich und in einem Ausläufer der hohen Gebirgsketten, welche die Becken von Vienne und Creuse von dem der Dordogne trennen. Das Erdreich, wo die ersten Arbeiten begannen, besteht aus Porphyrgranit, schwarzem Glimmer und grossen Feldspathkrystallen, welche Lager von glänzendem Turmalin und lockerem durch Wasser ausgehöhltem Granit einschliessen. Die Quarzader, welche die Mineralien einschliesst, erscheint als ein mächtiger, massiver Felsen von schön geaderten weissem Glimmer, welcher an gewissen Stellen eine grünliche Farbe annimmt und sich fettig anfühlt. Zahlreiche Mineralstoffe durchsetzen diese Ader. Nach der Oberfläche werden grosse Massen von Wolfram, neben Tungstein und wasserhaltige Wolframsäure gefunden. Bismuth kommt merkwürdigerweise gediegen, neben Schwefelwismuth (Wismuthglanz), Wismuthoxyd und kohlensaurem Wismuth vor und wird von massenhaften Mispikel, von kleinen Mengen Molybdänsulfiten, von Pyriten und Eisenoxydhydraten begleitet.

Das kohlens. Wismuth, welches am meisten vorkommt und wahrscheinlich aus Schwefelwismuth entstanden ist, enthält kleine Mengen As, Sb, Pb, Fe, Ca und ist mit Gangstein, Quarz und verschiedenen Silicaten gemischt. Es ist das Material, woraus Wismuth am vortheilhaftesten auf nassem Wege gewonnen wird.

Die Mineralien selbst weichen meistens durch ihr Aeusseres und durch ihre chemische Zusammensetzung von bereits

an anderen Orten gefundenen so auffallend ab, dass Verf. dieselben näher beschreibt.

1) Das Schwefelwismuth (Wismuthglanz) von Meymac unterscheidet sich von dem gewöhnl. Wismuthglanz durch seine bleigraue, schwachbläuliche Farbe, welche ihm das Ansehen des Schwefelantimons giebt. Das Gefüge ist faserig, häufig strahlig blättrig, wodurch es leicht spaltbar ist und einen starken Metallglanz annimmt. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Bi	78,80
Pb	0,75
Cu	0,40
Fe	0,53
Sb	0,85
S	14,25
As	3,10
Gangstein	0,90
	99,58

und kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$46\,BiS + 2\,(Pb, Cu^2, Fe)S + 3\,(Sb^2 . As)S^3;$$

oder $16\,(Bi, Pb, Cu^2, Fe)S + (Sb^3\,As)S^3$.

2) Das kohlensaure Wismuth hat eine ähnliche Structur wie der Wismuthglanz; seine Farbe ist meistens nicht gleichförmig, sondern bunt, mehr oder weniger dunkelgrau, grünlichgrau oder bräunlichgelb.

Der Bruch ist echt glänzend, die Masse zuweilen weiss und erdig. Das spec. Gew. differirt zwischen 6,81 und 7,25. Pulverisirt und erhitzt giebt es Wasser ab, färbt sich orangenfarbig und nimmt nach dem Abkühlen eine rothe Farbe an. Er unterschied 3 verschiedene Hauptsorten nach der Farbe und zwar: 1) Grünlichweisses, etwas blättrig; Dichtigkeit 6,94. 2) Dunkelgraues oft grünlich, Dichtigkeit 7,26 und 3) Weisses, erdiges zuweilen gelblich von 7,08 spec. Gew. Die chemische Zusammensetzung derselben war folgende:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Wismuthoxyd	89,75	87,50	86,90
Bleioxyd	0,55	0,44	0,40
Kupferoxyd	Spuren		
Eisenoxyd	0,53	0,50	0,43
Magnesiumoxyd	Spuren	0,07	0,05
Kalk	0,35	0,55	0,38
Schwefelsäure	0,25	0,22	0,13

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Arsenik	0,73	0,80	0,65
Antimon	0,57	1,25	1,20
Salzsäure	0,37	0,20	0,14
Kohlensäure	3,74	4,15	5,35
Wasser	2,76	3,55	3,02
Gangart	0,20	0,30	1,10.

Man kann dieses Mineral durch die Formel $Bi^2 O^3 (CO^2 + HO) + mBi^2 O^3 (HO . CO^2)$ ausdrücken.

3) Gediegenes Wismuth kommt in unregelmässigen und zerbrechlichen Massen von krystallinisch blättrigem Gefüge vor; hat einen starken Glanz und nimmt an der Luft eine röthliche Farbe an. In 100 Theilen enthält es:

Bi	99,00
Pb	0,41
Fe	0,10
Sb	0,15
As	0,09
S	0,06
	99,81.

4) Wismuthoxyd. Gediegen Wismuth hängt gewöhnlich in compacten Massen an der Oberfläche. Dieses Mineral ist nichts anderes als wasser- und kohlensäurehaltiges Wismuthoxyd, dessen Dichtigkeit = 9,22 ist. Es besteht aus:

$Bi^2 O^3$	96,76
PbO	0,55
$Fe^2 O^3$	0,10
$SO^4 H$	0,15
As	0,13
Sb	0,22
HCl	0,20
CO^2	0,68
HO	0,95
	99,74

und kann es betrachten als: $Bi^2 O^3 + nBi^2 O^3 (HO, CO^2)$.

4) Der Mispikel, welcher bei Meymac reichlich vorkommt, enthält eine gewisse Menge BiS. Das äussere Ansehen und die chemischen Eigenschaften desselben weichen in der Hauptsache von dem gewöhnlichen Mispikel nicht ab. Die Untersuchung von 3 Proben ergab folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Fe	31,90	30,21	28,71
Bi	1,62	4,13	6,58
Pb	0,10	Spuren	0,10
Co	0,16	0,76	1,07
Sb	0,70	1,90	1,50
As	40,15	39,96	39,30
S	16,34	15,90	14,60
HO	1,93	2,22	2,44
Gangart	6,10	4,92	5,70
	100,00	100,00	100,00.

Gold- und Silberspuren kommen in diesem Mineral ebenfalls vor.

5) Die Wolframverbindungen sind Wolfram, Tungstein und wasserhaltige Wolframsäure.

1) Das Wolframmineral kommt in blättrigen Massen, selten in schön ausgebildeten Krystallen vor, welche sich leicht spalten lassen und dann glänzend sind. Das Zinnwalder Wolfram und das von Puy-les-Vignes und von Vaulry (Haute Vienne) sind dunkler und glänzender als dieses. Es ist nicht magnetisch und hat ein spec. Gew. von 6,54. Es besteht aus:

	No. 1.	No. 2.
Wolframsäure	74,75	74,25
Eisenoxydul	16,17	15,85
Manganoxydul	6,40	6,51
Kalk	0,40	0,80
Magnesia	0,17	0,04
Tantalsäure	0,95	1,10
Quarz, Thon etc.	1,12	—
Wasser	—	0,70
	99,96	99,25.

2) Der Tungstein (Scheelit) wird in krystallinischen Massen gefunden, welche Glasglanz haben und wenig grau oder braun gefärbt sind. Die Zusammensetzung war:

	No. 1.	No. 2.
Wolframsäure	74,50	74,20
Kalk	18,70	18,84
Eisenoxyd	1,05	1,51
Mangan	0,30	0,35
Tantalsäure	—	0,40
Gangart (Quarz)	5,20	4,24
	99,75	99,54.

3) Wasserhalt. Wolframsäure. Scheelit nimmt an mehreren Stellen eine gelbe oder grünliche Farbe an, behält jedoch sein krystallinisches Gefüge und Spaltung, wenn nicht, ist die Umsetzung vollständig. Das Mineral nimmt mit dem Finger gerieben einen Harzglanz an und ist von gelber oder brauner Farbe. Folgende Zusammensetzung ergeben verschieden aussehende Stücke.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Wolframsäure	71,85	74,25	75,12
Tantalsäure	1,00	1,05	0,70
Kalk	2,50	4,65	7,00
Eisenoyyd	6,00	6,10	6,25
Manganoxyd	0,75	0,65	0,32
Wasser	12,93	11,75	6,85
Gangart (Quarz, Glimmer etc.)	4,50	1,85	2,55

Dieses Mineral scheint noch nicht anderswo gefunden worden zu sein. Er gab ihm dem Namen Meymacit. (*The american Chemist [aus den Annales de Chimie et de Physique.] No. 10. April 1875. p. 367.*). *Bl.*

Salzlösungen greifen Zinn an.

Hallock beweist durch eine Reihe sorgfältiger Versuche, dass durch starke Salzlösungen metallisches Zinn angegriffen wird.

Ein bleifreier Streifen Blockzinn trübte sich und machte in 4 Wochen eine gesättigte Kochsalzlösung trübe und milchig, so dass das Zinn in der Lösung nachgewiesen wurde. Längeres Darinliegen machte die Reaction auf Zinn noch stärker. Mit granulirtem Zinn wurden dieselben Resultate erhalten. Ein gleiches Verhalten zeigte eine gesättigte Chlorcalciumlösung. Eine Lösung des geschmolzenen salpetersauren Ammoniaks griff das Zinn noch lebhafter in viel kürzerer Zeit an. Dahingegen schien eine Salmiaklösung selbst nach längerer Zeit fast ohne Einwirkung auf Zinn zu sein. Salpeters. Kali und Salmiak in gleichen Verhältnissen gelöst und dieser Lösung 1 % salpeters. Ammoniak zugesetzt, gab nach 15 Tagen eine sehr schwache Zinnreaction. Künstlich bereiteter doppeltkohlensaurer Kalk, in Wasser gelöst und mit Zinn in Berührung gebracht, gab nach 2 Monaten nur eine sehr schwache Zinnreaction und eine schwefelsaure Kalklösung incrustirte bald das Zinn ohne es anzugreifen.

Verf. glaubt, dass das Zinn in den meisten Fällen in unlöslicher Form, vielleicht als ein Oxychlorid in der Lösung suspendirt ist. Eine Gewichtsabnahme des Zinns konnte er nicht constatiren, vielmehr fand er in 2 Fällen eine merkliche Gewichtszunahme, welche ein an der Zinnoberfläche anhängendes Häutchen hervorrufen konnte. (*The american Chemist. No. 62. August 1875. p. 52.*). *Bl.*

Zur Kenntniss der Amalgame.

E. M. Sonza hielt Silberamalgam so lange bei der Temperatur des siedenden Schwefels, bis sein Gewicht constant blieb. Die Analyse ergab 12,61 % Hg, ungefähr entsprechend der Formel $Ag^{13}Hg$. Goldamalgam hatte unter denselben Umständen 10,05 Hg zurückgehalten analog der Formel $Au^{9}Hg$. Diese Werthe sprechen offenbar dafür, dass wirkliche chemische Verbindungen vorliegen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1616.*). *C. J.*

Zur Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze.

Während man nach V. Schwarzenbach Jod in beliebigen Mengenverhältnissen mit weissem Präcipitate NH^2HgCl zusammenreiben oder in bedecktem Tiegel erhitzen kann, ohne etwas anderes als neben gleichzeitiger Sublimatbildung die Bildung von rothem Jodquecksilber zu beobachten, gestaltet sich die Sache anders, wenn man das Gemenge von Jod und Präcipitat mit Weingeist übergiesst. Es entsteht dann selbst in offenen Gefässen nach einiger Zeit eine heftige Explosion, welche bei Anwendung von Glasgefässen die Zertrümmerung derselben im Gefolge hat. Die bei der Explosion umhergeschleuderten Massen bestanden aus Sublimat, rothem Quecksilberjodid und Jodstickstoff, während gleichzeitig eine starke Stickstoffentwickelung stattfand. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1231.*). *C. J.*

C. Bücherschau.

Pharmacopoeae helveticae Supplementum. Scaphusiae. Ex officina Brodtmanniana. 1876. IV u. 165 S.

In der Vorrede wird bemerkt, dass schon bei Herausgabe der Pharmacop. helvetic. vom Jahre 1872 das demnächstige Erscheinen eines Supplementes in Aussicht genommen sei. Man hat sich entschieden, nicht allein einfache und zusammengesetzte Präparate, welche von Aerzten verordnet werden, sondern auch häufiger verlangte Hausmittel aufzunehmen. Der lateinischen Ueberschrift sind bei den gebräuchlicheren Präparaten die deutschen und die französischen Namen beigefügt; auch Synonyme sind berücksichtigt. Es haben zahlreiche, auch die Rademacher'schen Arzneimittel Aufnahme gefunden und ist dadurch die gleichmässige Verabfolgung vieler in der Pharmacopoë nicht enthaltenen Mittel ermöglicht.

Ausser einer verbesserten Tabelle über Maximaldosen finden wir eine besondere für Kinder bis zum vollendeten zweiten Lebensjahre berechnet; sehr beachtenswerth sind die Saturationstabellen nach metrischem Gewichte. Hieran reihen sich Tabellen über den Gehalt der als Reagentien benutzten Flüssigkeiten und Vorschriften zur Herstellung von Normallösungen für volumetrische Untersuchungen; den Schluss bildet ein recht vollständiges Register.

Bissendorf, Juli 1876. Dr. *R. Kemper.*

New Remedies, a monthly Trade Journal of Materia Medica, Pharmacy and Therapeutics. New-York.

Unter den zahlreichen amerikanischen Zeitschriften dieser Art nimmt die obige mit einer Auflage von durchschnittlich 8000 Exemplaren eine immerhin beachtenswerthe Stelle ein. Sie enthält in jedem Heft ausser zahlreichen Auszügen aus amerikanischen und noch mehr europäischen, wissenschaftlichen und practischen Fachzeitschriften, worunter auch unser Archiv, mit welchem sie in einen Tauschverkehr zu treten wünscht, jeweils noch einen Bericht vom Droguenmarkt und meist auch Sitzungsberichte amerikanischer, pharmaceutischer und verwandter Gesellschaften.

Heidelberg, im Juli 1876. Dr. *G. Vulpius.*

Annuaire de la Pharmacie française et étrangère, résumé des travaux de Chimie, Physique, Pharmacie, Histoire naturelle, Matière médicale, Toxicologie, Hygiène, Thérapeutique, rédigé par le Dr. C. Méhu. 1875. Paris.

Der betreffende 550 Seiten in klein Oktav starke Band ist eine recht fleissig ausgeführte compilatorische Arbeit eines Pariser Hospital-Apothe-

kers, welcher es verstanden hat, die Errungenschaften der im Titel genannten Wissenschaften während des letzten Jahres in knapper und, man möchte sagen, unterhaltender Form dem Leser in die Hand zu geben. Ein vorausgeschicktes Sach- und ein ebensolches Autorenregister erleichtern die Benutzung und das letztere zeigt zugleich, dass auch die Arbeiten der Deutschen gebührende Berücksichtigung gefunden haben.

Gerne vermisst hätten wir die letzten fünfzehn Seiten des Werks, welche einer speciellen Beschreibung und Anpreisung der Salicylsäure, Carbolsäure, Wismuthnitrat und Jod enthaltenden „produits chimiques et pharmaceutiques" des Dr. Quesneville gewidmet sind und mit der Anmerkung schliessen; „Tous ces produits se trouvent chez le Dr. Quesneville, qui les prépare lui-méme et est l'auteur des formules. rue de Buci, 12, à Paris." Dass selbst wissenschaftliche Werke in Frankreich durch die Reclamen der dortigen pharm. Specialitätenhändler verunziert werden, giebt Viel zu denken und sollte besonders Einzelne unserer Deutschen Apotheker, welche durch die Nachahmung des französischen Specialitätenunfugs die deutsche Pharmacie schwerer schädigen, als sie wohl selbst ahnen, dazu bestimmen, sich die Frage vorzulegen, ob ihr so er-worbener Vermögenszuwachs mit dem Schaden für das Ansehen des ganzen Standes nicht zu theuer erkauft sei.

Heidelberg, im Juli 1876. Dr. *G. Vulpius.*

Die chemischen Reactionen der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe. Tabellen in alphabetischer Anordnung zum Gebrauche bei Arbeiten im Laboratorio von Dr. phil. Gustav Heppe. Leipzig, Verlag von Ch. E. Kollmann. 1874.

Durch das vorliegende Werk sucht der Verfasser einem lange gefühlten Bedürfnisse dadurch abzuhelfen, dass er dem Arbeitenden die wichtigeren Reactionen sowohl der anorganischen als auch der organischen Stoffe in leicht übersichtlicher Tabellenform vorlegt. Wie zeitraubend es ist, sich bei Ausführung grösserer Arbeiten und Untersuchungen alle Augenblicke gezwungen zu sehen, aus verschiedenen Handbüchern und Journalen die Reactionen der Körper zusammenzusuchen, weiss jeder, der solche Arbeiten ausgeführt hat, und wird daher das Erscheinen dieses Werkes freudig begrüssen. Der Herr Verfasser hat sich seiner Aufgabe mit vielem Fleiss und grosser Gewissenhaftigkeit unterzogen, er hat nicht nur die älteren bewährten, sondern auch die neueren Reactionen sämmtlich aufgeführt und giebt bei jeder Reaction die Quelle, aus welcher er sie geschöpft, an, wodurch er den Arbeitenden in den Stand setzt, schnell und sicher, bei Bedarf selbst die Angaben des Autors nachzusehen.

Die Tabellen sind alphabetisch zusammengestellt und ist hiervon nur da abgegangen, wo die Wissenschaft eine andere Anordnung fordert, so finden sich z. B. Salpetersäure und Untersalpetersäure nicht unter den Buchstaben S und U, sondern sind beide direct dem Stickstoff angereiht.

Druck und Papier sind gut und dem Werthe des Werkes entsprechend.

Dr. *Hertz.*

Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Zum Gebrauch für Mediciner, Chemiker und Pharmaceuten bearbeitet von Dr. C. Neubauer, Professor in Wiesbaden und Dr. J. Vogel, Professor in Halle. Mit 3 lithographirten Tafeln, 1 Farbentafel und 38 Holzschnitten. Siebente vermehrte und verbesserte Auflage. Wiesbaden 1876. C. W. Kreidels Verlag.

Das vorliegende, in Bezug auf Harnanalyse geradezu classisch zu nennende Werk ist so bekannt, dass eine eingehendere Besprechung desselben wohl überflüssig ist.

Den Fortschritten der Wissenschaft ist in dieser neuen Auflage Rechnung getragen sowohl durch Aufführung neuer, mittlerweile im Harn entdeckter Stoffe als auch durch Einführung neuer oder verbesserter Methoden zur quantitativen Bestimmung der im Harn vorkommenden Körper. Zu verwundern ist hierbei, dass auf das von E. Reichardt (Archiv d. Pharm. B. V. p. 502) wiederholt beobachtete Auftreten von Dextrin im Harn Kranker, welche an Diabetes mellitus litten und wobei der Zuckergehalt abnahm oder ganz verschwand, keine Rücksicht genommen worden ist. Nicht nur dass dieser Körper den Seite 86 der Harnanalyse aufgeführten zugezählt werden müsste, sondern es dürfte sein Vorkommen wohl auch physiologisches Interesse haben.

Jena. Dr. *E. Geissler.*

Die Gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. von Dr. Georg Dragendorff, ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. St. Petersburg 1876. Kaiserl. Hofbuchhandlung.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes, welcher in seiner ersten Auflage auch ins Französische und Russische übersetzt worden ist, ist auf dem Gebiete der Gerichtlichen Chemie rühmlichst bekannt. Der Verfasser schreibt in diesem Werke nicht einen systematischen Gang, nach dem man sich ausschliesslich richten muss, vor, sondern er zählt alle Methoden auf, die dadurch zu erzielenden Resultate vergleichend, so dass es dem Arbeitenden möglich ist, sich das für den speciellen Fall Passendste auszuwählen. Ganz besonders ist durch eine Fülle kleiner Anmerkungen die einschlägige Literatur berücksichtigt. Die Eintheilung des Werkes anlangend, so zerfällt dasselbe in Einleitung und speciellen Theil.

Erstere umfasst die allgemeinen Regeln für gerichtlich-chemische Untersuchungen, Protocoll, Corpus delicti etc., sowie die Prüfung der wichtigsten Reagentien. Der specielle Theil enthält zuerst die Vorproben, welche mit ganz besonderer Sorgfalt behandelt werden, sodann 1) Gifte, die durch Destillation abgeschieden werden, 2) Alkaloïde und organische Gifte, die durch Ausschütteln gewonnen werden, im Anhang Auffindung fremder Bitterstoffe im Biere und Nachweis von Mutterkorn im Brot. Zur Auffindung der Alkaloïde stellt Verfasser bekanntlich ein eigenes Verfahren auf, indem er mit Petroläther, Benzin und Chloroform

in saurer, mit denselben Reagentien und Amylalkohol in ammoniakalischer Lösung schütteln lässt. Auf diese Weise können sämmtliche, auch die seltensten Alkaloïde gewonnen werden und hier ist besonders anzuerkennen, welch grosse Mühe aufgewendet ist, um auch die Nachweisung derjenigen Alkaloïde, für welche zur Zeit characteristische Reactionen noch fehlen, zu ermöglichen, sei es durch Reindarstellung zu physiologischen Experimenten, deren Werth und Wirkung überall berücksichtigt wird, sei es durch Anwendung von allgemeinen Reagentien, welche nach der vorhergehenden Gruppen-Trennung nur auf den betreffenden Körper passen können. Ein Abscheidungsverfahren, auf welches Verfasser grosse Hoffnungen gebaut, die Dialyse, hat leider den darin gesetzten Hoffnungen nicht entsprochen. Bei Besprechung der Methode von Stas, modificirt von Otto, ist übersehen, dass Otto jetzt zum Abschütteln des Morphins Amylalkohol anwendet.

Den letzten Abschnitt des Buches bilden Gifte aus der Zahl der schweren Metalle und die Säuren. Die bei der Zerstörung der organischen Substanz erhaltene Flüssigkeit soll nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff durch essigsaures Natron essigsauer gemacht werden, um dadurch Zn, Co und Ni zu erhalten und erst in dem nun erhaltenen Filtrat die Abscheidung mit Schwefelammonium vorgenommen werden. Bei Bestimmung der Thonerde ist vorgeschrieben, etwa beigemengte Kieselsäure durch Glühen unlöslich zu machen, Eindampfen im Wasserbade dürfte hier mehr am Platze sein, da durch Glühen die Kieselsäure leicht wieder gebunden wird.

Möge das interessante und gediegene Werk eine so grosse Verbreitung finden, als es verdient.

Jena. Dr. *E. Geissler.*

Taschen-Ausgabe der bayrischen und preussischen Arznei-Taxe nebst der bayrischen Taxordnung für das ärztliche Personal und für die Thierärzte. Eichstätt. Verlag der Krüll'schen Buchhandlung. 1876.

Den Inhalt des Werkchens, welches die auf dem Gebiete der pharmaceutischen Literatur so thätige Verlagshandlung hier erscheinen lässt, giebt schon der Titel genau an. Das Büchelchen hat sehr bequemes Octavformat und wird besonders für die an der Grenze Preussens und Baierns wohnenden Kollegen gut zu brauchen sein.

Interessant ist oft eine Vergleichung der nebeneinander stehenden Taxen. Die Differenz der Preise beträgt manchmal bis zu 100 % und darüber.

Dr. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Verbreitung der Herzgifte im Pflanzenreiche.

Von Professor Th. Husemann in Göttingen.

Es ist bekannt, dass unter den natürlichen Pflanzenfamilien sich verschiedene finden, deren Angehörige sich durch eine intensive Wirksamkeit in einer bestimmten Richtung auszeichnen. Wir wissen, dass einzelne Pflanzenfamilien fast durchgängig zu Nährzwecken dienen, andere fast ausschliesslich aus Pflanzen bestehen, deren Theile reizende Wirkung auf Haut und Schleimhäute äussern, endlich die Angehörigen anderer Familien fast durchgängig eine auf das Nervensystem sich erstreckende Wirkung haben. Dass einzelne Ausnahmen von abweichender Action auch in denjenigen Familien sich finden, deren Wirkung in gleicher Richtung anscheinend am ausgesprochensten ist, ist ein nicht zu leugnendes Factum, und ebenso lehrt uns eine genaue Analyse der hier in Frage kommenden Verhältnisse, dass einerseits bei gewissen Familien, welche man zu denen zu rechnen pflegt, welche gleichartig wirkende Repräsentanten einschliessen, sich einzelne Pflanzen finden, die dahin durchaus nicht gehören und dass andererseits auch die anscheinend gleichartig wirkenden Repräsentanten einer Familie doch in ihrer Action sehr häufig prägnante Differenzen zeigen. Diese Behauptungen mit Beispielen zu belegen halte ich für unnöthig, da ich solche in meiner Arzneimittellehre p. 20 in ausreichender Anzahl gegeben habe. Ebenso finden sich a. a. O. Bei-

spiele des Vorkommens einer und derselben Substanz in Angehörigen der verschiedensten Pflanzenfamilien, welche durch diesen Gehalt natürlich eine Gleichartigkeit der Action zeigen müssen. Trotz der Ausnahmen, welche die allgemeine Regel erleidet, bewahrt dieselbe immerhin noch ein bestimmtes Interesse für die Fortentwicklung unserer Kenntniss der activen Pflanzenstoffe. Dass noch manches zum Nutzen der Menschheit medicinisch zu verwendende active Princip unserer Kenntniss sich entzieht, bedarf wohl keines Beweises, wenn wir daran erinnern, dass selbst über den activen Bestandtheil mancher äusserst wichtiger und viel benutzter Medicamente Dunkel herrscht. Dass selbst Stoffe noch aufgefunden werden können, welche in ihrer Action sich bedeutend von denen der bisher bekannten und geprüften Pflanzenstoffe unterscheiden, beweist z. B. das Jaborandin. Es ist daher die Pflicht der Pharmacologen neben den in der neueren Zeit viel bevorzugten künstlich darstellbaren organischen Verbindungen auch den im Pflanzenreiche gebildeten activen Stoffen ihre Aufmerksamkeit zu erhalten und durch die Untersuchung bisher nicht analysirter Vegetabilien zur Erweiterung unseres Wissens Beiträge zu liefern. Hierbei wird nun die Zugehörigkeit einer Pflanze zu einer bestimmten Pflanzenfamilie als Leitstern nicht zu entbehren sein und trotzdem dieselbe zu Enttäuschungen führen kann, wird sie wohl in einer grösseren Zahl von Fällen zu gewinnbringenden Resultaten führen.

Ich beabsichtige mit dieser Mittheilung die bisher niemals besprochenen Beziehungen der sogenannten Herzgifte zu den Familien des Pflanzenreiches zu erörtern, auf welche meine Aufmerksamkeit durch einige eigene Untersuchungen über zwei bisher dieser Kategorie nicht zugezählte Pflanzenstoffe gelenkt wurde.

Ehe wir zur Darstellung der einzelnen Verhältnisse übergehen, müssen wir hervorheben, dass wir den Ausdruck „Herzgifte“ in dem Sinne fassen, wie derselbe ursprünglich gebraucht wurde, seitdem man Herzgifte von den narkotisch-scharfen Substanzen losgelöst hat. Wir bezeichnen damit die

nach Art des rothen Fingerhuts wirkenden Gifte, als deren Endresultat sich systolischer Herzstillstand nach voraufgegangener Abnahme der Zahl der Pulsschläge und Steigerung des Blutdrucks im ganzen Verlaufe der Vergiftung oder doch im grössten Theile desselben darstellt und wo das Herz kurze Zeit nach dem Tode durch mechanische und electrische Reize nicht wieder zu Zusammenziehungen zu bringen ist. Man hat in der neuesten Zeit den Begriff der Herzgifte wiederum weiter gefasst und darunter Stoffe gebracht, welche neben einer Einwirkung auf das Herz, die noch dazu von der durch Digitalis hervorgebrachten abweicht, auch eine ausgesprochene Wirksamkeit auf die Nervencentren zeigen. Die meisten Narcotica wirken nebenbei auch direct oder indirect auf das Herz oder die Herznerven; manche sogar, wie z. B. das Atropin, in einer sehr ausgezeichneten Weise. Wir haben aber keinen Grund, dieselben von den Narcotica abzutrennen, weil die vom Gehirn oder vom Rückenmark ausgehenden Erscheinungen überall in den Vordergrund treten und zweifelsohne nicht von den Herzerscheinungen dependiren; wenigstens wird kein deutscher Pharmacologe so leicht sich zu der Anschauung bekennen, dass der Chloralschlaf oder Morphinschlaf seinen Grund in einer von der Herzwirkung der Substanzen herrührenden Verlangsamung der Circulation suchen müsse. Die nach Art des Fingerhut wirkenden Herzgifte, wie wir sie auffassen, müssen aber von den narcotisch-scharfen Giften getrennt werden, sobald wir den Ausdruck „narcotisch“, wie es jetzt allgemein geschieht, auf die das Gehirn influirenden Substanzen beschränken. Bei diesen echten Herzgiften fehlt, wie die Versuche an Thieren und die Beobachtungen am Menschen lehren, Störung des Bewusstseins vollständig bis unmittelbar vor dem Tode und ebenso kommen Krämpfe ausschliesslich in den letzten Minuten des Lebens vor, und auch das nur ausnahmsweise, während in den meisten Fällen das letale Ende ohne Convulsionen erfolgt. Auch von den scharfen Giften sind diese Herzgifte zu unterscheiden, obschon einzelne allerdings eine scharfe Nebenwirkung besitzen und an der Körperstelle, wo man sie anbringt, mehr oder minder

ausgesprochene entzündliche Erscheinungen hervorrufen. Bei einer Anzahl der in Frage stehenden Gifte ist eine örtlich irritirende Wirkung ganz entschieden widerlegt und durch genaue Versuche der Nachweis geliefert worden, dass die Erscheinungen, auf welche man früher eine örtliche entzündungserregende Wirkung derselben zu gründen pflegte, in anderer Weise erklärt werden müssen. Man nahm z. B. bis vor Kurzem an, dass das Erbrechen bei Digitalisvergiftung in ähnlicher Weise zu Stande komme wie das durch Kupfervitriol oder Brechweinstein erzeugte, nemlich durch Reizung der im Magen belegenen sensibeln Nerven und reflectorische Erregung des Brechcentrums; seitdem wir aber wissen, dass mit Ausnahme des sogenannten Digitoxin (Digitaline cristallisée von Nativelle) die übrigen als Digitalin bezeichneten Glycoside des Fingerhuts keine örtlich reizende Wirkung besitzen, müssen wir hier eine directe Reizung gewisser Stellen in der Nähe des verlängerten Marks, deren Irritation Brechbewegung hervorruft, als die Ursache des Erbrechens auffassen. Erbrechen ist aber eine Erscheinung, welche durch sämmtliche sogenannte Herzgifte hervorgerufen werden kann, gleichviel ob erstere örtlich irritirend wirken oder nicht, und es liegt somit die Annahme nah, dass auch bei den Herzgiften mit örtlicher Nebenwirkung die directe Reizung des brechenerregenden Centrums, welche wir z. B. beim Apomorphin als ausschliessliche Ursache des Erbrechens betrachten müssen, die Hauptursache der in Frage stehenden Erscheinung sei:

Die als Herzgifte zu bezeichnenden Substanzen finden ihre medicinische Anwendung hauptsächlich als harntreibende Mittel, z. Th. auch als Brechmittel, neuerdings auch, seitdem die Diagnose der Herzaffectionen eine perfectere geworden, bei gewissen Leiden des Herzens und der Herzklappen. Es ist nun eine bekannte Thatsache, dass die Kenntniss der Wirkungen verschiedener, oder wir dürfen auch dreist sagen, der meisten Medicamente bei krankhaften Störungen des Organismus der Kenntniss ihrer Action auf den gesunden Organismus bedeutend vorausgeeilt ist. Erst durch die physio-

logischen Untersuchungen der Neuzeit können wir mit Sicherheit sagen, wie es kommt, dass Digitalis unter gewissen pathologischen Bedingungen eine Zunahme der Urinsecretion bedingt. Wir wissen jetzt, dass dieselbe im Zusammenhange steht mit der Steigerung des Blutdrucks, welche die als Herzgift wirkenden Digitalisglycoside produciren. Wir wissen ferner, dass, wo sonst die Blutdrucksverhältnisse irgend eines Herzgiftes zum Gegenstande genauerer Untersuchung gemacht wurden, sich stets eine Steigerung des Blutdruckes gefunden hat und es liegt desshalb nahe, zu schliessen, dass alle Herzgifte auch unter bestimmten Verhältnissen bei Wassersuchten, falls der Blutdruck herabgesetzt ist, mit Nutzen verwendet werden können. Wir werden also, wenn wir ein neues Herzgift ermitteln, a priori sagen können, dass die betreffende Pflanze, in der es sich finde, zu den Diuretica gehören und wir werden sie als Arzneimittel benutzen können, wobei es freilich an sich fraglich ist, ob dasselbe besser wirkt als eins der bereits jetzt in gleicher Richtung benutzten Herzgifte. Die Frage, wesshalb einzelne Herzgifte resp. die sie enthaltenden Pflanzen von den Aerzten als Diuretica vor den übrigen bevorzugt sind und noch heute werden, beantwortet sich keineswegs einfach damit, dass sie wirklich besser hydragog wirken (Wassersuchten beseitigen) als die minder beliebten analogen Arzneimittel, noch damit, dass sie etwa in intensiverer oder andauernderer Weise den Blutdruck steigerten. In dieser Beziehung fehlt es jetzt noch an maassgebenden Untersuchungen und die Frage, ob nicht etwa der Blutdruck in bestimmten Körpertheilen eine locale Steigerung durch einzelne Herzgifte erfahre, ist von den Experimentatoren noch nicht in Angriff genommen worden; sicher aber ist jedes neue Herzgift auch der Prüfung werth, welche Bedeutung es als Diureticum besitzt. Es geht aus dem Gesagten jedenfalls hervor, dass wenn wir danach ausgehen, neue Herzgifte zu entdecken, wir dieselben vorzugsweise in der sehr zahlreichen Reihe von Vegetabilien zu suchen haben werden, welche entweder den Aerzten oder der Volksmedicin als Diuretica bekannt sind. Wenn wir nun derartige Pflanzen in solchen

Familien finden, in deren Angehörigen bereits Herzgifte constatirt sind, so scheint uns die Vermuthung gut begründet zu sein, dass auch noch jene nicht genauer untersuchten Gewächse nach Art der Herzgifte wirkende Substanzen einschliessen. Die weiter unten folgenden Notizen über Diuretica aus denjenigen Familien, welche Herzgifte einschliessen, wird es uns als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass die Zahl der Herzgifte in diesen Familien noch eine viel grössere als die bis jetzt ermittelte ist.

Auch einzelne als Brechmittel in der Volksmedicin verschiedener Länder benutzte Vegetabilien enthalten vielleicht Herzgifte. Wir haben oben gesehen, dass das Erbrechen durch alle bisher als Herzgifte bekannten Substanzen hervorgebracht werden kann; wir sehen es in auffallendster Weise hervortreten bei Vergiftungen, wo das mehr oder minder häufig sich wiederholende Erbrechen ohne gleichzeitige flüssige Entleerungen nach unten neben dem allgemeinen Schwächezustande und dem ohne vorherige Störung des Bewusstseins und eigentliche Convulsionen auftretenden Tode den ohne genauere physikalische Untersuchung wahrnehmbaren Symptomencomplex darstellt. Die Veränderungen seitens des Herzens sind bekanntlich erst in den letzten Decennien genauer studirt und so kann es nicht Wunder nehmen, wenn wir bei älteren Schriftstellern den eben dargestellten Symptomencomplex bei Intoxicationen mit Herzgiften ohne die eigentlichen Erscheinungen seitens des Herzens (Pulsverlangsamung, Stillstand des Herzens vor der Respiration) angeführt finden. Wir werden desshalb auch, wenn wir in Vergiftungsgeschichten aus älterer Zeit, wo es sich um die Einführung der Theile von Pflanzen handelt, die zu nachweisbaren Herzgiften in verwandtschaftlichen Beziehungen stehen, die angeführten Erscheinungen prägnant berichtet finden, einen Grund für die Vermuthung haben, dass auch hier die Wirkung eines Herzgiftes vorliege. Wir werden sehen, dass unter diesen Voraussetzungen die Reihe der Herzgifte ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Erweiterung erfährt. Dass diese provisorisch eine hypothetische ist, liegt

auf der Hand; ich hoffe indess, dass die experimentelle Forschung uns in kurzer Zeit Gelegenheit geben wird, über einzelne der in Frage stehenden Vegetabilien ins Klare zu kommen.

Die Zahl der bisher als Herzgifte erkannten Gewächse ist eine verhältnissmässig beschränkte und es sind bis jetzt nur wenige Pflanzenfamilien, welche dazu Repräsentanten liefern. Die Zahl der reinen Pflanzenstoffe, die als Herzgifte bezeichnet werden müssen, ist etwa gleich, da der Umstand, dass in dem rothen Fingerhut mehrere in derselben Richtung wirkende Glycoside gefunden sind, das Fehlen einer exacten chemischen Untersuchung in Bezug auf andere hieher gehörigen Vegetabilien aufwiegt. Es ist ein auffallendes Factum, dass die bis jetzt mit Sicherheit festgestellten activen Principien der auf das Herz nach Art der Digitalis wirkenden Pflanzen sämmtlich zu den Glycosiden gehören. Eine scheinbare Ausnahme macht davon nur der Oleander, für welchen als Träger der Wirksamkeit ein Alkaloïd angegeben wird; indessen halte ich die chemischen Verhältnisse dieser Pflanze noch keineswegs für völlig geklärt und ich möchte sogar die Vermuthung aussprechen, dass sowohl im Oleander, wie in den bisher nicht untersuchten, für das Herz deleter wirkenden Gewächsen, Zuckerpaarlinge die wirksamen Principien darstellen. Wahrscheinlich finden sich in den meisten auch neben den eigentlichen Herzgiften noch andere differente Theile des Nervensystems beeinflussende reine Pflanzenstoffe, wenigstens ist dies bei der Mehrzahl der bis jetzt genügend chemisch und physiologisch erforschten Gewächse dieser Kategorie der Fall. So findet sich im Fingerhut neben vier auf das Herz in der Weise wirkenden Substanzen, dass als Endresultat toxischer Dosen systolischer Herzstillstand eintritt, eine nach Art des Saponins wirkende Substanz von ebenfalls glycosidischer Natur, das Digitonin; so enthalten Helleborus niger und Helleborus viridis neben dem sehr starken Herzgifte Helleboreïn das nach Art der hypnotischen Opiumalkaloïde wirkende Glycosid Helleborin, dessen Wirkung bei der von den alten so sehr gepriesenen Anwendung der Nieswurz bei

Geistesstörungen vielleicht von noch grösserer Bedeutung ist, als die des oben genannten Herzgiftes: so schliesst endlich unsere Maiblie neben dem systolischen Herzstillstand bedingenden Glycoside Convallamarin ein zweites, als Purgans wirkendes Glycosid, das Convallarin, ein. Eine Ausnahme bildet in dieser Beziehung die von mir als zu den Herzgiften gehörig erkannte Thevetia neriifolia, in der nur ein einziges Glycosid vorhanden zu sein scheint.

Ich wende mich nun zu der Betrachtung der einzelnen Pflanzenfamilien, in denen wir Herzgifte antreffen, und untersuche zunächst die dicotyledonischen Familien. Die Mehrzahl der letzteren ist nur mit einem Genus oder gar nur mit einer Species betheiligt, und nur eine einzige Familie liefert verschiedenen Gattungen angehörige Repräsentanten aus der Kategorie der Herzgifte. Es ist dies die Familie der Apocyneen, mit deren Betrachtung wir billigerweise beginnen, da die grössere Verbreitung von Herzgiften innerhalb derselben es von vornherein wahrscheinlich macht, dass gerade diese Familie noch ein weiteres Contingent zu den Herzgiften liefern wird. Bevor ich darauf jedoch näher eingehe, muss ich hervorheben, dass ich, um unnöthige Weitläufigkeiten zu vermeiden, sowohl bei den Apocyneen als auch bei allen übrigen Familien nur solche Punkte berücksichtige, welche in den gebräuchlicheren Handbüchern der Phytochemie und Pharmacodynamik eine ausführliche Darstellung nicht gefunden haben und dass ich mich bezüglich des Bekannten im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung darauf beschränken werde, auf das von mir und Professor A. Husemann in Chur bearbeitete Handbuch der Pflanzenstoffe hinzuweisen.

1) Apocyneen.

Das älteste bekannte Herzgift aus dieser Familie ist die auf Madagascar und andern Inseln an der Ostküste Afrikas vorkommende Tanghinia venenifera Poiret (T. Madagascariensis Pet. Th. s. Cerbera Tanghin Hooker), deren bitterer Saamenkern nach Art der Calabarbohne zu den unter so vielen afrikanischen Stämmen gebräuchlichen Gottesurtheilen

dient. Die chemische Untersuchung kann nicht als abgeschlossen betrachtet werden, insofern ein daraus krystallisirt erhaltener Stoff, das Tanghicin,*) nicht die entfernten Wirkungen der Tanghiniasaamen angeblich repräsentirt, welche einer braunen klebrigen Masse zugeschrieben werden, die ursprünglich als Tanghinin bezeichnet wurde, jedoch natürlich weder auf einen besonderen Namen, noch auf die Aufnahme unter die reinen Pflanzenstoffe irgend einen Anspruch hat. Ich hege übrigens Zweifel daran, ob nicht doch jenes krystallinische Tanghicin von Henry und Ollivier dabei betheiligt ist, indem es bei Hunden intensives Erbrechen erregte, welches bekanntlich ein Hauptsymptom der Vergiftung mit sogenannten Herzgiften ist. Ob das Tanghicin im Glycosid ist, wissen wir nicht, dagegen lassen die Untersuchungen von Kölliker und Pelikan (1850) darüber keinen Zweifel, dass alkoholisches Extract der Tanghiniakerne ein wirkliches Herzgift ist. Dieses Extract muss aber das in Weingeist und Aether lösliche Tanghicin einschliessen, welches somit bei den Vergiftungsversuchen der genannten Autoren offenbar betheiligt war, — ein Grund mehr, das als Symptom örtlicher Reizung gedeutete Erbrechen beim Hunde mit dem Herzgifte in Verbindung zu setzen. Würde sich neben diesem Herzgifte noch eine zweite, auf die Gehirnthätigkeit einwirkende Substanz finden, wie es nach den Versuchen von Ollivier und Henry den Anschein hat, in denen die gedachte braune Substanz ein Meerschweinchen im Stehen einschläferte, so würde damit die Tanghinia venenifera eine Analogie mit verschiedenen Species der Gattung Helleborus haben.

Botanisch am nächsten steht der Tanghinia venenifera die der Flora Westindiens und Südamerikas ursprünglich angehörige Thevetia neriifolia Jussieu (Cerbera Thevetia L.), der Ahovaibaum der Antillen, dessen Theile, in specie Früchte das von Blas zuerst studirte Glycosid The-

---

*) Pflanzenstoffe p. 871, wo dieser Stoff als Tanghinin bezeichnet wird.

vetin*) enthalten, von welchem ich kürzlich den Nachweis geführt habe, dass dasselbe ebenso wie das als Theveresin bezeichnete Spaltungsproduct desselben, nach Art des Digitalins auf das Herz wirke.**) Da das Thevetin auch in den bitteren Saamen von Cerbera Odallam Ham., dem javanischen Mangas oder Harzbaume, vorhanden ist, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass auch diese Apocynee zu der Kategorie der Herzgifte gehört.

Ein viertes Herzgift ist das Pfeilgift Iné, Onage oder Kombe, welches in einem grossen Theile von Afrika zum Tödten grosser jagdbarer Thiere benutzt wird. Die schon von Pelikan 1865 nachgewiesene Zugehörigkeit dieses Pfeilgifts der westafrikanischen Elephantenjäger zu den Herzgiften hat später durch die Untersuchungen von Fraser (1871) und von Polaillon und Carville (1872), endlich von Valentin (1873) gründliche Bestätigung erhalten. Die Mutterpflanze ist eine Species der Gattung Strophanthus und zwar entweder, wie Baillon annimmt, Strophantus hispidus oder, wie Oliver meint, eine neue als Strophantus Kombi zu bezeichnende Species. Fraser will aus einem alkoholischen Extracte der Saamen dieser Pflanze das wirksame Princip, welches er Strophanthin nennt, isolirt haben, doch ist er genaue Angaben darüber bis jetzt schuldig geblieben. Ausführliche Notizen über die in Frage stehende Pflanze und das daraus bereitete Pfeilgift finden sich in dem Jahresbericht von Wiggers und A. Husemann, Jahrgang 1871 p. 543 und Jahrgang 1872 p. 614.

Endlich kommt als fünfte zu den Herzgiften gehörige Apocynee der bekannte Oleander, Nerium Oleander L., dessen chemische Bestandtheile bis jetzt meines Erachtens nach nicht mit genügender Sicherheit festgestellt sind. Die noch Lukowsky angeblich darin enthaltenen beiden Alkaloïde Oleandrin und Pseudocurarin***) sind noch

---

*) Pflanzenstoffe p. 869.

**) Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmacol. Bd. V. p. 228.

***) Pflanzenstoffe p. 419.

höchst unvollkommen untersucht und offenbar von ihrem Entdecker nicht in reinem Zustande erhalten. Es ist nicht mit Sicherheit abzusehen, ob das als schwach gelbliches harzartiges und sehr bitter schmeckendes Product erhaltene Oleandrin mit dem gelben scharfen Harze von Pelikan, welches derselbe 1866 als das im Oleander vorhandene Herzgift bezeichnete und neben welchem in den spirituösen Extracten Substanzen vorhanden sein sollen, die das Zustandekommen der Wirkung auf das Herz verhindern, identisch ist. Die Möglichkeit, dass im Oleander Alkaloïde vorhanden sind, wollen wir freilich nicht in Abrede stellen. Wir sind dazu um so weniger berechtigt, als in einer dem Oleander botanisch ausserordentlich nahe stehenden Apocynee mit Bestimmtheit ein Alkaloïd existirt, nemlich das sogenannte Conessin oder Wrightin in der Rinde und den Saamen der ostindischen Wrightia antidysenterica R. Br., welche Linné geradezu der Gattung Nerium als N. antidysentericum zugezählt hat, aber die letztgenannte Pflanze ist, wie ich im Jahre 1865 nachgewiesen habe, ein Gift, welches wohl das Hirn und das verlängerte Mark, nicht aber das Herz afficirt, und hat somit keine Beziehung zu der Frage, ob die reinen als Herzgift wirkenden Pflanzenstoffe Glycoside sein müssen, oder auch zu den basischen Körpern gehören können.

Die giftigen Eigenschaften der Wrightia antidysenterica lehren uns auch, dass wenn wir in der Familie der Apocyneen nach weiteren als Herzgift wirkenden Species suchen, wir nicht gerade die nächsten Verwandten der bereits bekannten Herzgifte aus dieser Familie als solche a priori in Anspruch nehmen dürfen. Die botanische Verwandtschaft an sich hat nichts Entscheidendes, es müssen andere Momente hinzukommen, namentlich muss das bisher über die Wirkung oder therapeutische Verwendung der betreffenden Apocyneen Bekannte in der oben angeführten Weise zu den Eigenschaften eines Herzgiftes stimmen, um die genügende Basis für eine derartige Hypothese zu geben. Gerade in der Familie der Apocyneen muss man sehr vorsichtig sein, denn wie ich

schon 1865*) nachwies, schliesst gerade diese Familie Pflanzen von höchst differenter Giftigkeit ein. Ausser der Gehirn und Medulla oblongata afficirenden Wrightia giebt es eine grosse Menge tropischer Apocyneen, welche ganz bestimmt einen scharf wirkenden Milchsaft einschliessen und zur Classe der örtlich wirkenden Medicamente und Gifte, zu den drastischen Purgirmitteln gehören. Manche Species der Gattungen Rauwolfia, Echites, Tabernaemontana wirken entschieden drastisch.

Würden wir von botanischer Affinität ausgehen, so würden namentlich die Gattungen Cerbera und Thevetia, vielleicht noch einige nach Art des Thevetins und vielleicht durch dasselbe wirkende Species einschliessen, so Cerbera lactaria Ham. (C. manghas Gärtn.), welche der Cerbera Odallam ausserordentlich nahe zu stehen scheint und vielleicht nur eine Varietät derselben ist. Man schreibt demselben narkotisch scharfe Saamen zu. Ich lege kein besonderes Gewicht auf diese Species, weil die Botaniker offenbar selbst über die einzelnen nicht einig sind.

Besondere Aufmerksamkeit möchten einige nordamerikanische Pflanzen der in Rede stehenden Familie verdienen, nemlich Angehörige der Gattung Apocynum, weil wir ihnen therapeutische Eigenschaften beigelegt finden, die recht wohl durch ein Herzgift hervorgebracht werden können. So gilt Apocynum cannabinum L. als Antihydropicum und wird auch als Emeticum verwendet. Es ist ein Hauptmittel der amerikanischen Schule der Eklektiker, welche freilich auch, und vielleicht noch ausgedehnter, den sogenannten Mückenwürger oder Fliegenfänger, Apocynum androsaemifolium, und zwar genau in derselben Weise verwenden. Nach einer Publication der obengenannten amerikanischen ärztlichen Schule**) existiren im amerikanischen Handel unter dem Namen Apocynin zwei verschiedene Resinoïde (d. i. gereinigte

---

*) Hannöversche Zeitschr. f. Medicin. Bd. II. H. V. p. 57.

**) Positive medical Agents. New-York 1855. p. 107.

Extracte, analog dem sogenannten Podophyllin), welche die erwähnten Apocynumspecies zur Basis haben. Da es sich um einen sehr unreinen Stoff handelt, konnte das Apocynin in unsere Darstellung der Pflanzenstoffe nicht aufgenommen werden, und führe ich hier nur an, dass nach der obengenannten Quelle das Apocynin aus Apocynum androsaemifolium ein schweres, schmutziges, gelbliches, nach ranzigem Olivenöl riechendes, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether wenig lösliches Pulver bildet, dessen Lösungen etwas bitter schmecken. Von der Wirkung wird angegeben, dass Apocynin nicht so stark emetisch und drastisch als die Wurzel von A. androsaemifolium wirke. Die Positive medical Agents nennen das Apocynin ein vortreffliches Aperiens alterativum, welches zugleich tonische und diuretische Action besitze. Die Möglichkeit, dass es sich hier um ein Herzgift handele, ist nicht zu bestreiten, doch kann ich nicht verschweigen, dass auch ein local entzündungserregender Stoff in der Wurzel des Mückenfängers vorhanden sein kann, wenigstens finden wir angegeben, dass der Milchsaft auf der Haut Blasen ziehe und dass selbst die Ausdünstung Anschwellung der Haut veranlassen solle, eine Angabe, welche das in Frage stehende Gewächs als ein Pendant des Giftsumachs und des Mancenillbaumes erscheinen lässt.

Schliesslich will ich aus dieser Familie noch auf eine einheimische Pflanze hinweisen, nemlich auf unser Immergrün oder Sinngrün. Vinca minor L., welche in einzelnen Gegenden von Deutschland als ein vortreffliches Diureticum gilt, während sie in anderen als Mittel gegen Ruhren in Ansehn steht. Die Möglichkeit, dass diese obsolete Drogue, welche als Herba vincae pervincae ehedem einen Bestandtheil unseres Arzneischatzes bildete, ein Herzgift enthalte, gilt auch für die früher in derselben Richtung benutzten, bei uns als Topfgewächse cultivirten Species derselben Gattung, z. B. Vinca major, welche in andern Ländern in gleicher Weise wie Vinca minor Anwendung gefunden haben.

2) Scrophularineae.

Diese Pflanzenfamilie bietet die eigenthümliche Erscheinung dar, dass in einer und derselben Species sich eine grössere Anzahl Herzgifte, sämmtlich glycosidischer Natur entwickelt. Es ist dies der rothe Fingerhut, Digitalis purpurea, mit seinen drei systolischen Herzstillstand bedingenden Glycosiden, die wir nach dem Vorgange von Schmiedeberg*) als Digitalin, Digitaleïn und Digitoxin bezeichnen und neben welchem ein 4tes nach Art des Saponins wirkendes Glycosid, ein 5tes unwirksames, das Digitin, und verschiedene Spaltungsproducte der einzelnen Glycoside in den verschiedenen Handelssorten des Digitalins existiren.

Nachdem die Untersuchungen von Schmiedeberg den Nachweis geliefert haben, dass die als Digitalin bezeichneten Substanzen nicht ausschliesslich aus Herzgiften bestehen, sind wir nicht im Stande, den Angaben über das Vorkommen von Digitalin in anderen Species von Digitalis, z. B. Digitalis lutea L., D. parviflora und grandiflora L. besonderen Werth beizulegen, obschon es allerdings wahrscheinlich ist, dass sämmtliche Digitalisglycoside sich in den meisten Species des Fingerhuts wiederfinden werden, da alle diese Arten die medicinische Wirksamkeit der Folia Digitalis purpureae zu theilen scheinen. Man findet in der Literatur häufig genug Angaben, dass diese oder jene Species von Digitalis stärker oder schwächer wirke als der rothe Fingerhut. So soll Digitalis parviflora etwas schwächer wirken, während Digitalis laevigata Waldst. et. Kit. (D. epiglottis bei P. Frank), der Flora von Krain und Croatien angehörig, und D. ferruginea L., in den Gebieten von Italien, Griechenland und dem Kaukasus heimisch, eine grössere arzneiliche Wirksamkeit zugeschrieben wird. Ich muss gestehen, dass ich alle diese Angaben mit einem gelinden Zweifel ansehe, namentlich im Hinblick auf die Verschiedenheiten, welche die Giftigkeit und arzneiliche Wirksamkeit von

*) Archiv f. experimentelle Pharmacologie. Bd. III. H. I. p. 16.

Digitalis purpurea nach Jahreszeit, Standort und Bodenbeschaffenheit in bekannter Weise darbietet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die gerühmten stärkeren Effecte jener südeuropäischen Fingerhutspecies aus Vergleichen mit den Blättern cultivirter Digitalis purpurea oder länger asservirten getrockneten Fingerhutblättern abstrahirt sind; jedenfalls aber sind die Verhältnisse der Vegetationsperiode in keiner Weise berücksichtigt. Es liegt ein reichhaltiges Material für zukünftige Untersuchungen vor, selbst wenn man von den zahlreichen Nebenspecies absieht, die eine practische Wichtigkeit wohl nur in Gegenden besitzen, wo der rothe Fingerhut nicht spontan vorkommt, bietet letzterer für sich Stoff zu interessanten chemischen Studien dar. Nachdem wir über die chemischen Bestandtheile der Digitalis im Allgemeinen so ziemlich ins Klare gekommen sind und nachdem wir wissen, dass das Digitoxin, der Hauptbestandtheil des krystallisirten Digitalins von Nativelle, bei Weitem energischer auf den Thierkörper einwirkt als die beiden andern als Herzgifte characterisirten Digitalisglycoside, so wirft sich uns die Frage auf, ob die Differenzen, welche der rothe Fingerhut in Bezug auf seine Wirkung durch Jahreszeit, Standort und Bodenbeschaffenheit zeigt, durch die grössere oder geringere Entwicklung aller drei Glycoside, oder durch die vorwaltende Production des einen oder des andern Glycosids auf Kosten der übrigen bedingt werden.

Für die letztere Anschauung scheinen einzelne Analoga zu sprechen, insbesondere die von Stenhouse constatirte Einwirkung von Sonne und Schatten auf die wirksamen Bestandtheile von Sarothamnus scoparius und die Entwicklung von Chinin in den ostindischen Chinarinden unter dem Einflusse der Düngung mit Stallmist und Guano. Unter den der Gattung Digitalis am nächsten stehenden Genera wüssten wir kaum eine Gattung namhaft zu machen, für welche sich eine besondere Wahrscheinlichkeit ergebe, dass sie Herzgifte enthielte. Am nächsten stände die Gattung Chelone, von denen einzelne Arten in unseren Gärten als Zierpflanzen figuriren. Bekannt ist darüber nur, dass die Chelone gla-

bra L. Nordamerikas bei den Indianern als tonisches und anthelmintisches Mittel in Anwendung gebracht wird. Was die Positive medic. Agents p. 123 von dem daraus dargestellten Resinoïde Chelonin mittheilt, ist nicht geeignet demselben eine Stellung unter den Giften anzuweisen. Eine sehr giftige, in den meisten Handbüchern der Toxikologie übersehene Scrophularinee aus der Gruppe der Salpiglossideae ist Franciscea uniflora Pohl.; doch reichen über diese brasilianische Pflanze die bisherigen Nachrichten nicht aus, um zu entscheiden, ob wir es mit einem Mittel von vorwaltend localer oder entfernter Wirkung zu thun haben, wahrscheinlich gehört es zu den Drastica hydragoga, womit auch wohl die abortive Wirkung, welche grösseren Dosen beigelegt wird, übereinstimmt. Es gilt übrigens in seiner Heimath als vorzüglichstes Antisyphiliticum, und verdankt dieser Anwendung seine Benennung Mercurio vegetal. Nähere Nachrichten über diese Pflanze, welche in der brasilianischen Arzneimittellehre von Chernoviz sich nicht findet, wären sehr erwünscht.

Die Gattung Gratiola und verwandte Genera dürften kaum Veranlassung geben, sich in ihnen nach Herzgiften umzusehen, obschon dieselben bekanntermassen Glycoside einschliessen.

3) Ranunculaceae.

Ueber das bisher einzige Herzgift in dieser Familie, das Helleboreïn, und das mit demselben in Helleborus viridis, H. niger und H. fötidus vorkommende narcotische Glycosid Helleborin, sowie über die Beziehung beider Stoffe zu der Wirkung der drei genannten Species, genügt der Hinweis auf die ausführliche Darstellung im Pflanzenstoffe p. 796—800. Bekanntlich giebt es noch eine grosse Reihe von Species aus der Gattung Helleborus, in denen, so weit die bezüglichen Versuche von Schroff darüber Aufklärung geben, beide Glycoside oder denselben analoge Stoffe vorhanden zu sein scheinen. Eine Untersuchung in dieser Richtung hätte namentlich hinsichtlich der im Alterthum verwendeten

Species Helleborus orientalis L. Interesse, da diese Art das berühmte Heilmittel psychischer Leiden bei den Hellenen war, dessen brillante Erfolge mit den gegenwärtig bei uns benutzten Nieswurzspecies sich nicht mehr erzielen lassen. Es ist uns nicht zweifelhaft, dass bei der Heilwirkung von Nieswurzarten auf Geisteskrankheiten das narcotische Glycosid eine bei Weitem grössere Rolle spielt als das Herzgift und bei dem sehr verschiedenen Reichthum der drei deutschen Helleborusarten an Helleborin ist die Möglichkeit nicht abzuweisen, dass das Glycosid in einer andern Helleborusspecies sich noch reichlicher als in Helleborus viridis findet und in Helleborus orientalis vielleicht das narcotische Glycosid prävalirt und das Helleboreïn, welches die Hauptmasse der activen Principien unserer deutschen Nieswurzarten ausmacht, nur spurweise oder doch nur in sehr geringer Menge darin vorkommt. Dass das durch grosse Intensität der Wirkung ausgezeichnete Helleboreïn in Helleborus viridis die Anwendung der Präparate des letzteren in Dosen, welche vermöge des darin enthaltenen Helleborins auf Psychosen günstig wirken könnten, unthunlich erscheinen lässt, zumal da das Herzgift auch noch eine starke drastische Nebenwirkung besitzt, kann nicht in Zweifel gezogen werden und es ist zu bedauern, dass die Ausbeute, welche Helleborus niger und foetidus an Helleborin liefern, eine so unbedeutende ist, dass dieselben als beruhigende Mittel kaum in Frage kommen können und dass gegenwärtig nichts anderes übrig bleibt als sämmtliche deutsche Nieswurzarten aus der Therapie zu verbannen.

Am nächsten verwandt ist der Gattung Helleborus das Genus Eranthis, dessen einziger Repräsentant von Linné zur Gattung Helleborus gerechnet wurde. Eranthis hiemalis Salisb. hat ein besonderes Interesse dadurch, dass Vauquelin darin ein scharfes Weichharz fand, welches er mit dem Namen Helleborin belegte und dessen Identität mit dem Glycoside Helleboreïn man in Frankreich noch neuerdings betont hat. In Wirklichkeit aber hat Helleborin mit einem scharfen Weichharze nicht die mindeste Aehnlichkeit und Vauquelin hat höchstens das Verdienst, den Namen Helle-

borin erfunden zu haben, nicht aber den Körper entdeckt zu haben, dessen Existenz 1853 Bastick zuerst darthat. Das in Alkohol schwer lösliche, in Aether unlösliche, dagegen von Wasser leicht zur Lösung gebrachte Helleboreïn steckte wohl sicher nicht in Vauquelins Helleborin und es muss künftiger Untersuchung vorbehalten bleiben, ob Eranthis hiemalis überhaupt eines der Helleborusglycoside enthält.

Ein besonderer Grund in anderen Angehörigen der Gruppe der Helleboreen Herzgifte zu vermuthen liegt nicht vor und bei der grossen Differenz der Wirkung, welche verschiedene dahin gehörige Gattungen, wie Delphinium, Aconitum, Nigella und Coptis zeigen, ist bei denjenigen Gattungen, über welche bis jetzt weder chemische noch physiologische Untersuchungen vorliegen, noch auch exacte Beobachtungen ihrer Wirkung gemacht sind, über ihre Activität nichts zu vermuthen. Wir nennen in dieser Beziehung von deutschen Gattungen Caltha, Trollius und Aquilegia, über deren Wirkung in der Literatur ganz unzuverlässige und theils widersprechende Angaben sich finden. Ueber unsere Sumpfdotterblume Caltha palustris L. wissen wir wenigstens mit Zuversicht aus einer älteren Beobachtung von Spiritus (1827), dass sie ein scharfes Gift enthält, welches auch auf Nieren und Haut seine Wirkung entfaltet, während wir in Bezug auf Trollius und Aquilegia jeder sicheren Notiz entbehren. Einzelne als ausserordentlich giftig bezeichnete ostindische Species von Caltha, welche Hamilton aufgestellt hat, C. Cadua und C. Bishma, sind wohl auf Aconitspecies (Aconitum luridum u. a.) zu beziehen.

Auch aus den übrigen Gruppen der Ranunculaceen giebt keine einen besonderen Anhaltepunkt für das Vorhandensein eines Herzgiftes, obschon möglicherweise in einigen Angehörigen der Paeonieae, z. B. Päonia, Actaea und Cimicifuga, sich Stoffe von entfernter Wirkung, die auf das Nervensystem sich erstreckt, finden mögen.

4) Leguminosae.

Erst in der allerneuesten Zeit ist ein Herzgift in einer in Guinea als Pfeilgift und Ordeal benutzten Rinde eines

Baumes aus der Familie der Leguminosen aufgefunden. Es ist dies die Rinde der am Cap Palmes und in Sierra Leone wachsenden Erythrophlaeum Guineense G. Don. (E. judiciale Procter), in welcher Gallois und Hardy*) ein nach Art des Fingerhuts wirkendes Gift erkannten. Die Versuche derselben sind mit Extracten gemacht; eine chemische Analyse der Ecorce de Mancône bezeichneten Rinde liegt bis jetzt nicht vor.

Obschon die wegen ihrer Futtergewächse sehr geschätzte Familie der Papilionaceen eine grössere Anzahl von Giftgewächsen einschliesst als man gewöhnlich glaubt, sind wir doch nach den bisher vorliegenden Beobachtungen nicht berechtigt, für eine bestimmte giftige Leguminose auf die Zugehörigkeit zu den Herzgiften zu schliessen. Erythrophlaeum gehört übrigens zu derjenigen Abtheilung der Leguminosen, welche Robert Brown als Mimoseen zu einer besonderen Familie vereinigt hat und steht systematisch am nächsten dem Genus Parkia, dessen Angehörige den sogenannten Sudankaffee liefern. Einzelne Mimoseen liefern Brechmittel; so die Wurzel von Adenanthera Pavonina auf Haiti; als Diureticum gilt die Rinde von Pithecolobium salutare Benth. in Columbien; endlich dient Mavia judicialis auf Mosambique in ähnlicher Weise wie die Manconerinde und die Calabarbohne in Westafrika zu Gottesurtheilen.

Von einheimischen Leguminosen könnte die wegen ihrer diuretischen Wirkung bekannte Ononis spinosa L., zumal da die Pflanze ein Glycosid, das Ononin,**) einschliesst, in Betracht kommen, doch sind mit Ononin angestellte Versuche Schroffs beim Menschen dieser Vermuthung nicht günstig. Aehnlich verhält es sich mit dem Scoparin,***) in welchem Stenhouse das diuretische Princip des in England bei Wassersucht so hoch geschätzten Besenginsters, dessen Alkaloïd, das Sparteïn, entschieden kein Herzgift ist, sucht.

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1875. Sept. p. 218. Compt. rend. LXXX. 18. p. 1221.

**) Pflanzenstoffe p. 675.

***) Pflanzenstoffe a. a. O.

5) Artocarpeae.

Aus dieser Familie ist nur der Giftbaum von Macassar, Antiaris toxicaria Lesch., zu nennen, dessen Glycosid, das Antiarin, das active Princip des bekannten asiatischen Pfeilgiftes Antjar ist und wahrscheinlich auch in dem als Dajaksch bezeichneten Pfeilgifte der Orangdajas oder Dajakkers*) und in einzelnen Pfeilgiften der Yatruns und Mintras von Malacca,**) vorkommt. Antiaris toxicaria scheint die einzige giftige Artocarpee zu sein, welche entfernte toxische Wirkungen hervorbringt. Rumph, welcher den Giftbaum von Macassar zuerst beschrieb, hat noch eine Arbor toxicaria femina auf Timor vorkommend und von Bluhme als Antiaris innoxia bezeichnet, welche weit weniger giftig als der „männliche Giftbaum“ sein, aber ebenfalls zur Bereitung von Pfeilgift dienen soll. Ausserdem wird einzelnen Artocarpeen ein scharfer Milchsaft beigelegt, keinem aber eine narcotische oder narcotisch scharfe Wirkung.

Wir kommen jetzt zu den monocotyledonischen Pflanzenfamilien, von denen zwei mit Sicherheit Repräsentanten zu den Herzgiften liefern, ein Umstand, welcher an sich geeignet scheint, die Aufmerksamkeit zu erregen, da wir nur 5 dicotyledonische Pflanzenfamilien kennen, welche Herzgifte erzeugen, während die Zahl der giftigen Dicotyledonen überhaupt ja in der hervorragendsten Weise die der monocotyledonischen Giftgewächse übertrifft.

6) Smilaceae (Asparageae).

Das dieser Familie angehörige Herzgift ist das Convallamarin, welches in unserer Maililie, Convallaria majalis, neben dem drastisch purgirenden Glycoside Convallarin existirt.***) In wie weit ausserdem noch auch andere Species der Linné'schen Pflanzengattung Convallaria ebenfalls die beiden genannten Glycoside einschliessen,

---

*) Vergl. Husemann, Handbuch der Toxikologie. Supplement. p. 62.
**) Ebendas. p. 63.
***) Pflanzenstoffe. p. 1041.

bedarf noch der Untersuchung. Das bisherige literarische Material über dieselben giebt allerdings einige Andeutungen dafür. Die Blumen und Beeren von Convallaria Polygonatum, deren Wurzel als Radix Sigilli Salomonis lange Zeit ein Bestandtheil des Arzneischatzes vieler Länder war, gelten als emetisch und purgirend und selbst die gedachte Wurzel, welche nach Linné zum Backen von Brod verwendet werden kann, kann in grossen Gaben Erbrechen erregen. Ganz ähnlich dürfte sich auch bei uns die häufigere Convallaria multiflora L. verhalten. Als Giftpflanze aus der Familie der Smilaceen gilt seit alter Zeit die Einbeere, Paris quadrifolia L., deren Beeren in der alten Medicin durch die Benennung Baccae Solani quadrifolii andeuten, welche bedeutende Activität man denselben zuschrieb, nicht nur im schlechten, sondern auch im guten Sinne, indem man sie als ein sicheres Antidot gegen Pest und Arsenik betrachtete. Was bis jetzt über die toxische Wirkung der Einbeere bekannt ist, ist wenig genug und wenn Gmelin*) auf Grund der älteren Beobachtungen überhaupt die Stellung der Einbeere zu den Giftpflanzen in Zweifel zieht, so ist er dazu wohl nicht ganz unberechtigt. Immerhin ist diejenige Erscheinung, welche bei Menschen und Thieren bei grösseren Mengen von Einbeeren beobachtet ist und welche nach Coste und Willemet auch durch die Wurzel der Pflanze hervorgebracht wird, Erbrechen, somit ein für die Herzgifte characteristisches Symptom; daneben kommen Kopfschmerz, Schwindel und Leibschmerz (Magenkrampf) in den älteren Beobachtungen vor. Eine gewisse Stütze für die Annahme, dass in Paris ein Herzgift sich findet, gewährt die chemische Untersuchung der Pflanze, indem bekanntlich Walz in derselben zwei Glycoside, das Paridin und Paristyphnin,**) nachgewiesen hat und somit eine Analogie ihrer chemischen Bestandtheile mit denen von Convallaria majalis besteht. Möglicherweise ist die oben angegebene Erscheinungsreihe der Vergiftung

*) Allgemeine Geschichte der Pflanzengifte. 2. Aufl. 1803. p. 547.

**) Pflanzenstoffe. p. 1042.

mit Einbeeren wie die der Wirkung von Convallaria in zwei Reihen zu zerlegen, von denen die eine einem Glycoside mit localer drastischer Wirkung, die andere dem zweiten entfernt wirkenden Glycoside angehört.

Wie unsere Paris quadrifolia werden auch zwei im nördlichen Asien wachsende Species der Gattung Paris, P. obovata Led. und P. polyphylla Sm., als narcotisch scharf bezeichnet und sind desshalb einer genaueren chemischen und physiologischen Untersuchung werth. Ich muss auch ausserdem noch auf einige der Gattung Paris nahestehende Smilaceen Nordamerikas hinweisen, von denen Medeola Virginica L. wegen der ihr zugeschriebenen emetischen und diuretischen Action möglicherweise als ein Herzgift einschliessend betrachtet werden kann. Auch die Gattung Trillium enthält Species, welche Brechen erregen, so Trillium erectum L. und T. grandiflorum Sal., doch wird hier vorzugsweise die Schärfe der Wurzeln und Beeren betont.

7) Liliaceae.

Die Familie der Liliaceen enthält nach meinen Untersuchungen mit dem Meerzwiebelextract der deutschen Pharmacopöe ein exquisites Herzgift in der als Mittel gegen Wassersucht so überaus hoch geschätzten und auch als Brechmittel in Anwendung gezogenen Scilla maritima L. Das als Herzgift active Princip ist vorzugsweise im alkoholischen Extracte enthalten und ist nicht identisch mit dem im Handel unter dem Namen Scillitin vorkommenden gereinigten Extract, welches auf Kaninchen nicht toxisch wirkt und bei Fröschen die Herzaction nicht beeinflusst.

Bekanntlich giebt es in der Familie der Liliaceen eine grosse Anzahl von Surrogaten für die Meerzwiebel, hauptsächlich zur Unterfamilie der Asphodeleae gehörig und meist dem Genus Scilla selbst oder dem nahe verwandten Ornithogalum zugerechnet. Dahin gehört die ostindische Scilla Indica Roxb., so wie die am Cap einheimischen Ornithogalum Lassoni Gm. und O. scilloides Jacq., ferner aus anderen nahe verwandten Gattungen Drimia altissima Ker., welche am Cap vorzugsweise die Scilla ersetzt, die

südeuropäische Agraphis nutans Lk., endlich Muscari moschatum und verschiedene Species des Genus Muscari. Die analoge therapeutische Verwendung lässt auch auf eine analoge physiologische Wirkung schliessen, d. h. auf das Vorhandensein eines den Blutdruck steigernden Princips, welches vielleicht auch die diuretische Wirkung von Anthericum ramosum L., A. Liliago L. und A. Liliastrum L. bedingt.

Noch triftigere Gründe sprechen für das Vorhandensein eines Herzgiftes in den Zwiebeln von Fritillaria imperialis L., aus der Unterfamilie der Tulipaceen, welche nach den wenigen aus älterer Zeit vorliegenden Beobachtungen entschieden der Abtheilung der narcotisch scharfen Gifte entspricht, indem neben Erbrechen Zittern und Zucken aller Glieder bei Thieren und Erscheinungen wie bei Schierlingsvergiftung beim Menschen nach dem Genusse von Kaiserkronenknollen beobachtet worden sind. Die Beobachtungen, auf welche ich hier hindeute, fallen freilich in den Anfang des 17. Jahrhunderts; aber sie haben ihre Bestätigung gefunden durch neuere Versuche, welche Orfila an Hunden anstellte, und welche lehren, dass die tödtlichen Folgen der in Frage stehenden Giftpflanze nicht auf die vermuthete örtliche Läsion, sondern auf die entfernte Wirkung des giftigen Princips zu beziehen sind. Nach Orfila ruft die zerquetschte Zwiebel keine örtliche Entzündung im Tractus hervor, so dass Hunde, welche erst 36, 48 oder 60 Std. nach der Vergiftung starben, nicht die geringste Spur von Röthe oder Entzündung im Tractus darboten. Ich hoffe später Gelegenheit zu haben, über die giftige Wirkung dieser wahrscheinlich ursprünglich persischen, jetzt in unseren Gärten allgemein verbreiteten Zierpflanze, welche anscheinend in verschiedenen Vegetationsperioden in ihrer Activität differirt, ins Klare zu kommen.

Hervorheben will ich noch, dass auch die Zwiebeln von Tulipa silvestris L. und T. Gesneriana L. brechenerregend wirken, wie auch Erythronium flavum Smith als emetisch bezeichnet wird. Vielleicht handelt es sich hier

jedoch um locale Irritation, wie dies bei der bekanntesten Giftpflanze aus der Familie der Liliaceen, der auf Ceylon und Malabar einheimischen Prachtlilie, Gloriosa superba L., kaum zweifelhaft ist. Wir haben bis jetzt diejenigen Pflanzenfamilien untersucht, in denen Herzgifte nachgewiesen sind. Der von uns oben hervorgehobene Umstand, dass verhältnissmässig auffallend stark die monocotyledonischen Pflanzen betheiligt sind, lässt mich jedoch zum Schluss die Aufmerksamkeit noch auf eine dritte monocotyledonische Pflanzenfamilie richten, deren Angehörige auch in ihrem Aeussern den Smilaceen und Liliaceen nahe stehen. Es ist dies die Familie der Amaryllideae, in Bezug auf welche ich sowohl in verschiedenen exotischen als in einigen sehr bekannten einheimischen Species Herzgifte vermuthe. Man kennt von exotischen Amaryllideen schon seit längerer Zeit einige Species der Gattung Amaryllis als starke Gifte, obschon nur ziemlich ungenau und in allgemeinen Umrissen. Am meisten in Betracht gezogen ist Amaryllis disticha L. oder, wie sie gewöhnlich genannt wird, Hämanthus toxicarius Ait., am Cap vorkommend, wo der an der Sonne eingedickte Saft den Hottentotten zum Vergiften ihrer Pfeile dienen soll, während die getrocknete Zwiebel nach Rosenthal als Drasticum benutzt wird. In der neuen Welt scheinen Amaryllis Reginae L. und Amaryllis princeps Vell. eine ganz ähnliche Benutzung zu finden. Leider ist aber weder über das afrikanische noch über das brasilianische oder westindische Pfeilgift, welches die drei genannten Arten liefern, etwas Genaueres bekannt. Eben so wenig sind wir zuverlässig unterrichtet über die Art der Giftigkeit der westindischen Amaryllis Belladonna L. Die auf dieselbe bezügliche Angabe, dass kleine Gaben der Zwiebel als Brechmittel, grössere als heftiges Gift wirken, verträgt sich wohl mit der Annahme eines Herzgiftes. Nach der von Descourtilz*) gegebenen Schilderung der Vergiftungserscheinungen, welche freilich mit Krankengeschichten nicht belegt ist, ist die Wirkung des

*) Flore pittoresque et méd. des Antilles. T. III. p. 180.

Giftes doch offenbar nicht auf die Applicationsstelle beschränkt, die Giftigkeit aber eine sehr grosse, da 3 g. der getrockneten Zwiebel den Tod in 3 Std. bedingen können. Amaryllis Sarniensis L., die sogenannte Jerseylilie, am Cap einheimisch, Amaryllis equestris Ait., die südamerikanische Trichterlilie und Amaryllis pudica L., die rothe Lilie von Cayenne, scheinen ganz ähnliche Eigenschaften zu besitzen.

Fast noch mehr Grund zur Annahme eines Herzgiftes bieten verschiedene Species der nahe verwandten, vorzugsweise asiatischen Gattung Crinum, C. Zeilanicum L. und C. Asiaticum L., letztere als das von den Malayen benutzte Gegengift von Intoxication durch giftige Fische und Krabben, so wie vergifteter Biss- und Pfeilwunden unter dem Namen Bakoun bekannt. Man erklärt beide für Brechmittel, welche weder Durchfall noch Leibschmerzen erregen, aber in grossen Dosen giftig wirken, und man benutzt Crinum Zeilanicum in China und Cochinchina ganz nach Art der Scilla bei Wassersuchten und anderen Affectionen. Derartige Surrogate der Scilla liefern übrigens noch manche tropische Amaryllideen, insbesondere die Genera Hymenocallis und Pancratium, deren einzelne Angehörige hier namhaft zu machen uns zu weit führen würde. Die letztgenannte Gattung führt uns zu den europäischen Amaryllideen, durch die an den Gestaden des Mittelmeeres sehr verbreitete Art P. maritimum L., deren Zwiebel bekanntlich früher hier und da die echte Meerzwiebel ersetzte, und meist als kleine Meerzwiebel, Radix Scillae minoris, bezeichnet, aber auch mit verschiedenen anderen Benennungen belegt wurde, welche z. Th. wie der Name Scilla alba zu irrigen Voraussetzungen führen können.

Von unseren einheimischen Amaryllideen möchte ich mit einer an Gewissheit gränzenden Wahrscheinlichkeit die gemeine gelbe Narcisse, Narcissus pseudonarcissus. L., als zu den Herzgiften gehörig bezeichnen, wofür namentlich Versuche von Orfila mit einem wässrigen Extract aus dieser Pflanze sprechen, in denen freilich der Zustand des Herzens selbst keine Erwähnung findet. Jedenfalls beweisen Orfila's

Experimente, dass es sich um ein Gift handelt, welches neben einer örtlichen entzündungserregenden Action auch eine entfernte Wirkung besitzt. Die Symptome, welche Orfila bei Vergiftung von Hunden durch dieses Extract nach Application desselben auf Wunden bemerkte, gleichen haarscharf denjenigen, welche man nach subcutaner Injection von Herzgiften zu beobachten pflegt. Die Haupterscheinungen sind das sich wiederholende Erbrechen, die sich mehrere Stunden bei völliger Integrität des Bewusstseins hinziehende Intoxication, die tiefen Respirationen, das Stürzen auf die Seite, die Dyspnoe und der ohne Convulsionen erfolgende Tod, somit dieselben Phänomene, welche mich früher veranlassten, im Thevetin ein Herzgift zu vermuthen. Neben den Versuchen von Orfila liegt auch noch eine Beobachtung von Mellet über eine Vergiftung von 40 Schweinen vor, deren Symptomatologie in einzelnen Fällen das Vorwalten von Erbrechen und Purgiren, in andern dagegen die Gegenwart eines Apoplexie ähnlichen Zustandes ohne das Vorhandensein von Darmerscheinungen darthut und es möglich erscheinen lässt, dass neben einem Nerven- oder Muskelgift noch ein local irritirendes Princip vorhanden ist, obschon freilich auch in Analogie mit Helleboreïn ein gleichzeitig drastisch wirkendes Herzgift in den Narcissenzwiebeln existiren kann. Was wir über die therapeutischen Wirkungen der namentlich in Frankreich vielfach in Anwendung gebrachten Pflanze wissen, ist nicht im Stande, uns über die Wirkung von Narcissus pseudonarcissus Aufklärung zu verschaffen. Erfolge will man besonders beim Keuchhusten gesehen haben, wo schon so manches Mittel versucht, gerühmt und wiederaufgegeben ist. Auch die angebliche Darstellung eines Narcitin genannten activen Stoffes aus der in Rede stehenden Pflanze, welcher übrigens wohl nur auf ein gereinigtes Extract hinausläuft, durch Jourdain (1840), hat unsere Kenntniss ebenfalls nicht besonders gefördert. Es dürfte wohl anzunehmen sein, dass auch die Zwiebeln verschiedener anderer Species von Narcissus eine ähnliche Wirkung besitzen, und was die gewöhnlichste Art dieser Gattung, Narcissus poeticus L., angeht, so ist deren

Giftigkeit durch eine 1843 von Pfau*) beobachtete Intoxication von 2 Personen durch 4 Narcissenzwiebeln sicher gestellt. Die dabei wahrgenommenen Erscheinungen, Uebelkeiten und anhaltendes Würgen, Betäubung, Ohnmachten, Kälte der Glieder, Durchfälle treten auch auf bei einer Vergiftung durch die Zwiebeln von einer weiteren einheimischen Amaryllidee, nemlich der Sommerknotenblume, Leucojum aestivum L., welche 1856 von Brandis in Hamburg bei 6 Personen beobachtet wurde und den Beweis liefert, dass Haller und Lestiboudois, welche sowohl Leucojum aestivum als die bei uns gewöhnlichere Frühlingsknotenblume, Leucojum vernum L., zu den Giftpflanzen rechnen, wenigstens in Bezug auf die erstgenannte Species sich nicht verrechnet haben. Wahrscheinlich haben sie aber auch in Hinsicht auf Leucojum vernum Recht und ich hege keinen Zweifel, dass sowohl die früher als brechenerregendes Mittel officinelle Zwiebel dieser Frühlingsblume als die Zwiebel der gleichzeitig erscheinenden Galanthus nivalis L., welcher ältere Autoren ebenfalls scharfe und emetische Wirkung zuschreiben, der Toxikologie anheimfallen. In Bezug auf die letztere finde ich bei Roques**) eine angeblich in einer deutschen Stadt vorgekommene Vergiftung durch Schneeglöckchenzwiebeln erwähnt, wo dieselben an Stelle gewöhnlicher Zwiebeln verkauft, bei allen Personen, welche davon genossen, Erbrechen erregten. Ich bin nicht im Stande gewesen, die Quelle dieser Geschichte aufzufinden und kann desshalb nicht constatiren, ob es wirklich Galanthus nivalis war, welches diese Zustände bewirkte oder Leucojum vernum, welches in verschiedenen Gegenden Deutschlands als Schneeglöckchen bezeichnet wird.

Die vorstehende Uebersicht wird, denke ich, die Wahrscheinlichkeit darthun, dass unter den bisher bekannten, aber nicht genauer geprüften Giftpflanzen sich noch verschiedene befinden, welche zu der Kategorie der echten Herzgifte gehören. Sie lehrt uns ferner, wie viel noch in chemischer und

*) Franks Magazin I. p. 784.

**) Phytographie médic. T. I. p. 204.

physiologischer Hinsicht in dem grossen Reiche der Gewächse sich unserer Kenntniss entzieht und wie viel Stoff zu interessanten Arbeiten die Pharmakodynamik bisher nicht isolirter Pflanzenstoffe bietet. Der Zweck dieses Aufsatzes würde erfüllt sein, wenn derselbe die Veranlassung würde, dass manche der ausgesprochenen Vermuthungen zum Gegenstande der Prüfung gemacht würden.

Nachtrag. Erst nach Vollendung dieses Aufsatzes erhielt ich die in den „Beiträgen für Anatomie und Physiologie“ veröffentlichte Arbeit Schmiedebergs über Digitalin, worin die oben ausgesprochene Vermuthung, dass auch der Oleander als Herzgift wirkende Glycoside enthalte, nach den Versuchen des genannten Herrn sich bewahrheitet. Um so überraschender ist es mir, dass die bei den Leguminosen erwähnte Mancône-Rinde nach neueren Untersuchungen von Gallois und Hardy ein wirkliches Alkaloïd präformirt enthalten soll und dass die Rinde eines zu derselben Gattung gehörenden Baumes, Erythrophloeum Koumango, welcher von den nemlichen Schriftstellern die Action eines Herzgiftes vindicirt wird, ebenfalls eine Pflanzenbase vielleicht die nemliche, welche Gallois und Hardy im Juliheft des Journal de Pharmacie et de Chimie als Erythrophloeïn bezeichnen, einschliesse.

Kohlensäurebestimmung in der atmosphärischen Luft vom Standpunkt der Hygiene.

Vom Apotheker E. Schulze in Nordhausen.

In Nordhausen besteht seit einem Jahre ein Verein für öffentliche Gesundheitspflege, welcher es sich angelegen sein lässt, die hygienischen Verhältnisse unserer Stadt nach allen Seiten zu beleuchten, Schattenseiten derselben aufzudecken und Uebelstände zu verbessern. Ein neues grossartiges Volksschulgebäude, welches seitens der Stadt aufgeführt werden soll, gab dem Verein Veranlassung die Ansprüche zu berathen, welche man vom Standpunkte der Hygiene aus an ein

solches stellen muss. Hierbei schien es in erster Reihe geboten den Kohlensäuregehalt der jetzigen Schulzimmer kennen zu lernen. Ich habe diese Arbeiten ausgeführt und theile dieselben im Auszug mit.

Pettenkofer gebührt das Verdienst, eine leichte und zuverlässige Methode gefunden zu haben, welche auch ich bei meinen Bestimmungen benutzte. Sie beruht auf der Eigenthümlichkeit der Kohlensäure sich leicht mit gelöstem Kalkhydrat zu verbinden, den Rest des durch die Kohlensäure der Luft nicht gebundenen Kalkhydrats titrirt man mit Oxalsäure ab und wenn man nun mit Lösungen von einem bestimmten Titer arbeitet und hat es ferner mit einer räumlich genau festgestellten Luft zu thun, so kann man die Menge der darin befindlichen Kohlensäure leicht feststellen.

Man macht sich zur Ausführung dieser Bestimmungen eine Lösung von Oxalsäure, von der 1 C.C. genau einem Millig. Kohlensäure entspricht.

$$\frac{22 : 63 = 0{,}001 : x}{x = 2{,}864.}$$

Diese 2,864 füllt man zum Liter auf und jeder C. C. entspricht dann 1 Millig. Kohlensäure. Nun bereitet man Kalkwasser, von dem 1 C. C. ebenfalls 1 C.C. der titrirten Oxalsäure-Lösung entspricht. Die beiden Lösungen sind also gleichwerthig.

Es wurde nun eine durch einen Glasstöpsel gut und genau zu verschliessende Flasche mit Wasser gefüllt, dasselbe gewogen und auf Raum berechnet, so dass dadurch der kubische Inhalt genau festgestellt war. Derselbe betrug 5413 C.C. Diese Flasche wurde nun geöffnet in den Raum gestellt, in welchem die Luft untersucht werden sollte und nachdem sie etwa eine halbe Stunde geöffnet gestanden, die Temperatur auf 19,2° C. festgestellt und ungefähr 20 Stösse Luft mit einem Blasebalg hineingethan. Nun liess man 50 C.C. des titrirten Kalkwassers aus einer Pipette hineinlaufen und es wurde tüchtig umgeschüttelt. Das nicht gesättigte Kalkwasser wurde mit Oxalsäure abtitrirt und die Kohlensäure berechnet.

5413 C. C. Luftinhalt der Flasche
50 C. C. (Luft) Kalkwasser ab
5363 C. C. Luft.

Von den 50 C. C. Kalkwasser wurden 25 C. C. mit Oxalsäure abtitrirt; sie gebrauchten 19,5 C. C. davon, das macht für 50 C. C. 2 . 19,5 = 39 C. C. Oxalsäure. 50 — 39 = 11 C. C. Kalkwasser, welche durch die vorhandene Kohlensäure neutralisirt waren.

Die Neutralität ermittelt man, indem man mit Hülfe eines Glasstabes einen Tropfen auf ungeleimtes Kurkumapapier fallen lässt.

In 5363 C. C. Luft waren also 11 Millig. Kohlensäure. 1 Millig. Kohlensäure bei 0° und 760 M. M. Barometerstand = 0,503 C. C. Kohlensäure, also enthalten 5363 C. C. Luft 5,5 C. C. Kohlensäure. Diese 5363 C. C. Luft auf 760 Millimeter Normalbarometerstand (gegenüber 718, bei welchen die Bestimmung gemacht) und 0° berechnet

$$\frac{5363 \,.\, 718}{760 \,.\, (1 + [19,2 \,.\, 0,00367])}$$

= 4735 Cubikcentimeter Luft, welche 5,5 C. C. Kohlensäure enthalten, macht auf 10,000 = 11,6 C. C. Kohlensäure.

Es folgen nun die gemachten Bestimmungen; den 13. November 1875.

1) Mein Comptoir, ca. 24 Cubikmeter gross, 2 Fenster. Keine Ventilation, 1 Thür öffnet sich nach der Apotheke, welche direct wieder auf die Strasse führt. Aufenthalt — durchschnittlich 2 Personen. Temperatur im Freien + 6° C. Temperatur im Comptoir + 17,5° C. Barometer 745 M. M. Kohlensäure 14,3 C. C. in 10,000 C. C.

2) Den 17. Nov. 1875. Meine Schreibstube. Zimmertemperatur + 17,5°. Temperatur im Freien + 3,0°. Barometer 745 M. M. Kohlensäuregehalt 14,3 C. C. in 10,000.

3) Den 18. Nov. 1875. Hof meines Hauses. Eng von hohen Gebäuden umgeben. Ein interimistisches Ofenrohr mündet auf denselben. Temperatur + 6°. Barometer 745 M. M. Kohlensäuregehalt 8,8 in 10,000.

4) Den 18. Nov. 1875. Klassen der Mittelschule ca. 134 Cubikmeter gross. 5 Fenster, schlecht schliessend, Eckstube, eine Thür öffnet sich nach der Hausflur, sehr nahe der Hausthür. Keine Ventilationsvorrichtung. 62 Knaben, 1 Lehrer. Temperatur + 14°. Temperatur im Freien + 9°. Barometer 745 M.M. Kohlensäuregehalt 14,4.

5) Den 20. Nov. 1875. Schreibstube wie 1. und 2. Temperatur im Zimmer + 18°. Aussentemperatur + 4°. Barometer 730 M.M. Kohlensäuregehalt 10,4 in 10,000.

6) Den 20. Nov. 1875. Hof meines Hauses wie 3. Temperatur + 4°. Barometer + 730 M. M. Kohlensäuregehalt 8,3 in 10,000.

7) Den 20. Nov. 1875. Volksschule ca. 131 Cubikmeter gross. Keine Ventilation. 62 Knaben, 1 Lehrer. 4 Fenster schlecht schliessend. 1 Thür nach der Hausflur. Barometerstand 730 M.M. Aussentemperatur + 5°. Innentemperatur + 20°. Kohlensäuregehalt 23,5 in 10,000.

8) Den 20. Nov. 1875. Zimmer des französischen Clubbs ca. 77 Cubikmeter gross. Keine Ventilation, 2 Fenster durch Läden geschlossen. 1 Thür direct auf die Strasse mündend, 2 Thüren in Nachbarzimmer. 6 Personen, 4 Raucher, 2 Gasflammen. Barometer 730 M.M. Aussentemperatur + 5°. Innentemperatur + 19°. Kohlensäure 37 C.C. in 10,000.

9) Den 8. Decemb. 1875. Hof meines Hauses wie 3. und 6. Der Ofen mehr geheizt. Barometer 753 M.M. Temperatur — 2°. Kohlensäuregehalt 11,1 in 10,000.

10) Den 8. December 1875. Meine Schreibstube wie 1. Barometer 754 M.M. Aussentemperatur vergessen. Innentemperatur + 14°. Kohlensäuregehalt 11,9 in 10,000.

11) Den 9. December 1875. Zimmer der Volksschule wie 7. Barometer 760 M.M. Aussentemperatur — 5°. Innentemperatur + 19°. Kohlensäuregehalt 28,2 in 10,000.

12) Den 11. December 1875. Boden meines Hauses. Barometer 755 M.M. Temperatur — 5,5°. Kohlensäuregehalt 9 in 10,000.

13) Den 11. Dec. 1875. Wohnstube meines Hauses, ca. 62 Cubikmeter gross. 2 schlecht schliessende Fenster. 3 Thü-

ren, 2 auf Nebenzimmer, 1 auf die Hausflur. Keine Ventilation, Heizung von Aussen. Barometer 755 M.M. Aussentemperatur Mittags 0°. Innentemperatur + 14°. Kohlensäuregehalt 17 C.C. in 10,000.

14) Den 8. Febr. 1876. Untertertia des Gymnasiums, ca. 183 Cubikmeter gross, 2 Fenster. 1 Thür auf die Hausflur. 2 Ventilationsvorrichtungen; 2 Scheiben drehen sich um ihre Achse nach oben. 28 Schüler, 1 Lehrer. Aussentemperatur — 1°. Innentemperatur + 18°. Barometer 743 M.M. Kohlensäuregehalt 12,3 in 10,000.

15) Den 10. Febr. 1876. 4. Klasse der höheren Töchterschule ca. 181 Cubikmeter gross, Eckzimmer mit 4 Fenstern. 1 Thür nach der Hausflur. Zwischen Thür und Fussboden eine Spalte von 3 Centimeter Breite, welche als gute Ventilation betrachtet werden kann. 40 Mädchen, 1 Lehrer. Barometer 743 M.M. Aussentemperatur — 4°. Innentemperatur + 18°. Kohlensäure 12,3 in 10,000.

16) 11. Febr. 1876. Volksschulklasse ca. 104 Cubikmeter gross. 4 Fenster. 1 Thür nach der Hausflur. 52 Mädchen, 1 Lehrer. Keine Ventilation. Barometer 745 M.M. Aussentemperatur — 2°. Innentemperatur + 17,5°. Kohlensäuregehalt 33 in 10,000.

17) 17. Febr. 1876. Mittelschule, ca. 131 Cubikmeter gross. Eckzimmer, 2 Fenster nach jeder Seite. Eingang durch ein anderes Klassenzimmer. Ein übler Geruch vorherrschend. Keine Ventilation. 29 Mädchen, 1 Lehrer. Aussentemperatur + 3°. Innentemperatur + 18°. Kohlensäuregehalt 35,6 in 10,000.

18) Den 18. Febr. 1876. Realschule, Quinta A. ca. 182 Cubikmeter gross. 4 Fenster, 1 Thür. Keine Ventilation. 46 Knaben, 1 Lehrer. Lufttemperatur + 5°. Zimmertemperatur + 18°. Barometer 743 M.M. Kohlensäuregehalt 32,9 in 10,000.

Der Kohlensäuregehalt im Freien beträgt ungefähr $^1/_{25}$ %, also 4 C.C. auf 10,000 C.C. (der) Luft. Der Gehalt nimmt zu, wenn man sich reich bevölkerten und gewerbreichen Städten nähert. Der gesunden und guten Zimmerluft gestat-

tet Pettenkofer nur einen Gehalt von 9—10 C.C. auf 10,000 C.C. Luft. Diese Grenzen scheinen mir nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen etwas eng gezogen zu sein. Auf dem Boden meines Hauses und auf dem Hofe habe ich als kleinsten Kohlensäuregehalt 8,3 und 10,4 C.C. gefunden, was also die von Pettenkofer festgesetzten Grenzen nahezu erreicht. Ein hiesiger Bürger hat sich am östlichen Ende der Stadt ein Haus gebaut und als ein verständiger und wohlhabender Mann den Anforderungen der Hygiene Rechnung getragen. Er hat die Zimmer hoch und trocken gebaut und mit Ventilationsvorrichtungen versehen lassen. Dieser Herr leidet nicht, dass in seinem Hause geraucht wird, raucht natürlich auch selbst nicht, und trotz dieser günstigen Bedingungen wurde bei einem Aufenthalte von 3 Personen ein Kohlensäuregehalt von 11,6 in 10,000 constatirt, also immer noch unter äusserst günstigen Bedingungen ein Uebersteigen der Grenzen um 25 %.

Es möchte diese Grenze wohl kaum unter irgend welchen Bedingungen für öffentliche Locale, in denen Versammlungen (Schule und s. w.) stattfinden, inne zu halten sein. Eine so ausgezeichnete Ventilation würde im Winter alle Wärme entführen und als Zug zu verspüren sein. Und so wird möglichst reine Luft immer das Ergebniss eines Kompromisses zwischen den 3 Factoren: Ventilation, Heizung und Zug sein. Nun bemerken wir aber in überfüllten Schulräumen z. B. einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, der mit der Kohlensäure durchaus nichts gemein hat. Die Kohlensäure riecht bekanntlich nicht und dieser Geruch ist ein Beweis dafür, dass sich neben der Kohlensäure noch andere Gase und miasmatische Stoffe entwickeln, für welche die Kohlensäure als ein Maassstab betrachtet werden kann; denn sicher geht mit der Bildung der Kohlensäure proportional die der oben erwähnten miasmatischen Stoffe, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und s. w. vor sich.

Ueber nachtheilige Folgen durch Schwefelkiesrückstände als Wegeaufschüttungs-Material.

Von T. Sarrazin in Nienburg Prov. Hannover.

In Folge der Bereitung der Schwefelsäure aus Schwefelkies sammelte sich im Laufe der Jahre in der Nähe der hiesigen chemischen Fabrik eine bedeutende Menge Rückstand dieses ausgenutzten Kieses an.

Dass diese werthlosen Rückstände als prächtig zu verwendendes Material für Sand- wie für Lehm-Wegeverbesserungen Aufnahme gefunden, war nicht zu verwundern, da solche Wege kurze Zeit nach ihrer Fertigstellung, sich als äuserst gleichmässig, sehr fest und trocken gestalten, und sich viele Jahre tüchtig erhalten. Da nun auch die Direction der chemischen Fabrik immer gern sah, wenn von Seiten des Publicums möglichst Gebrauch von der Erlaubniss des unentgeltlichen Wegfahrendürfens gemacht wurde, sind im Laufe der Zeit gar manche Wege in hiesiger Gegend mit diesem Material versehen worden.

So weit wäre das nun Alles recht schön. Leider fehlt aber auch hier die Kehrseite nicht, denn es besteht dieser Kiesrückstand nicht allein aus einfachem Schwefeleisen und erdigen Bestandtheilen, sondern enthält auch Schwefelzink. Ob letzteres immer darin vorhanden, wage ich nicht zu behaupten; jedenfalls aber ist das hier wohl mehr oder weniger der Fall. Bei den in den letzten drei Jahren von mir ausgeführten chemischen Analysen waren deren drei hauptsächlich durch den Zinkgehalt dieses Kieses veranlasst worden.

Da beide Schwefelmetalle durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft und Gegenwart des Wassers sich in die entsprechenden schwefelsauren Salze nach und nach oxydiren und so durch Regenwasser fortwährend ausgezogen werden, ist eine Verbreitung dieser Salze, sowohl oberhalb, wie unterhalb der Erde, je nach der Oertlichkeit der Bodenverhältnisse leicht erklärlich, und da die Salze nachtheilige, wenigstens aber doch unbequeme Folgen in der Nachbarschaft äussern,

blieben, zwar bislang nur vereinzelt, derartig beobachtete Erscheinungen nicht aus.

Der erste mir bekannt gewordene Fall ereignete sich vor etwa drei Jahren in einem eine Stunde von hier entfernten Dorfe. Ein dortiger Hauswirth machte nemlich eines Tages die unangenehme Entdeckung, dass, wenn zur frischen heissen Milch von seinem Brunnenwasser gegeben wurde, erstere schröttete oder käste, selbst eben gemolkene noch lauwarme Milch wurde von diesem Wasser dem entsprechend beinflusst. Da die Bewohner jenes Hofes sonstige Auffälligkeiten an und in dem Wasser dieses offnen Ziehbrunnens nicht wahrnehmen konnten, kam der Hauswirth, um Auskunft zu erhalten, zu mir.

Bei der Untersuchung dieses Wassers, deren Einzelheiten mir jetzt entfallen, stellte sich, neben starken Eisenoxydulgehalt, die Gegenwart von schwefelsaurem Zinkoxyd heraus, eine damals mir noch neue Erscheinung, jedenfalls aber das Käsen der mit diesem Wasser in Berührung gebrachten Milch erklärlich machte. Auf welche Weise nun das Zinksalz in den Brunnen gelangt sein mochte — ob zufällig oder böswillig — wusste ich im ersten Augenblick nicht zu ermitteln, um so weniger, da ich an Ort und Stelle nicht gewesen. Als einige Tage später der Inhaber dieses Brunnens wieder erschien und ich durch Ausfragen von demselben die mangelhafte Beschaffenheit der hölzernen Brunnenwand über der Erde erfuhr und dass mehrere Monate früher an seinem Grundstücke vorbei eine Wegaufschüttung von besagtem Schwefelkiesrückstand ausgeführt sei, fiel mein Verdacht auf diesen als Urheber obiger Erscheinung. Nach Aussage des Mannes sei eben dieser Weg höher als die nächste Umgebung des Brunnens gelegen und war demnach durch heftigen Regenfall ein Hineinlaufen des mit dem Wege in Berührung gekommenen Oberwassers sehr wahrscheinlich. Ich gab nun dem Manne anheim, zunächst seinen Brunnen gegen ein derartiges Eindringen vollständig sicher zu stellen und dann innerhalb einiger Tage zweimal möglichst leer schöpfen zu lassen. Sollte sich hiernach das Wasser noch nicht gut erweisen, also

namentlich die Milch noch zersetzen, möge er mir weitere Meldung machen.

Dieses einfache Mittel musste geholfen haben, denn eine neue Wasserprobe daher wurde mir nicht gebracht, auch erhielt ich nach längerer Zeit die Bestätigung des guten Erfolges.

Nicht so glatt ist der zweite mir bekannt gewordene Fall abgelaufen.

Hierbei handelte es sich um das gestörte Gedeihen von Wiesen und Feldpflanzen. Niedrig gelegene Anlieger eines in der vorhin angegebenen Weise aufgeführten Feldweges beobachteten anfänglich in nächster Nähe desselben das Vergehen des Grases und Getreides und später der Grasnarbe selbst, welches Uebel durch stärkere Regengüsse an Umfang zunahm. In Folge einer hierdurch entstandenen Klage wurde mir die Untersuchung dieses Wegeaufschüttungsmaterials „auf irgend welche schädliche Bestandtheile für die Vegetation“ übertragen, durch welche Untersuchung ich erst die Natur dieses Schwefelkies-Rückstandes näher kennen lernte, und fiel das hierbei gewonnene Resultat ganz in der vorhin angedeuteten Weise aus; indem bei sommerlicher Tagestemperatur aus dem gröblich pulverisirten Material innerhalb 24 Stunden eine nicht unbedeutende Quantität Eisen- und Zink-Vitriol in Lösung erhalten wurde. Geringer dagegen war die in gleicher Zeit aus den derberen mir überbrachten Stücken erhaltene Ausbeute. Leider ist mir der Procentgehalt beider Lösungen entfallen.

Derartige Salzlösungen sind bekanntlich der Vegetation nachtheilig und wenn nun auch unter gewöhnlichen Umständen bei der Härte des Materials ein so rasches und starkes Auslaugen vom Wege ab nicht möglich war, so ist hierbei doch die Länge der Zeit zu berücksichtigen.

Demnach musste mein Gutachten entschieden günstig für die Beschwerdeführer ausfallen.

Nach solchen Erfahrungen liegt die Befürchtung nahe, dass mit der Zeit tiefer liegende Erdschichten von diesen

Salzen durchdrungen, mithin auch Brunnenwasser verdorben werden kann.

Und wirklich ist eine derartige Schädigung „als dritter Fall“ kürzlich mir bekannt geworden dadurch nemlich, dass ich kürzlich ein Brunnenwasser, ausserhalb der Stadt geschöpft, zu untersuchen erhielt „mit dem Bemerken“, dass heisse Milch mit diesem Wasser gemischt, sogleich schrötte, ausserdem auch das Wasser jetzt unangenehm schmecke, während vordem dasselbe immer gut gewesen sei. Sofort wurde ich hierdurch an das vor einigen Jahren in Untersuchung gehabte, vorhin beschriebene Wasser erinnert.

Die Analyse bestätigte denn auch sehr bald, dass dem so sei, — hier aber nur schwefelsaures Zinkoxyd der Uebelthäter. — Merkwürdiger Weise war das Eisenoxydul hier nur in äusserst geringer Spur vertreten, während die bislang von mir untersuchten Brunnenwässer hiesiger Gegend fast nie frei davon gewesen, einige oftmals sogar viel davon enthielten. Dieses jetzt zinkhaltige, im Uebrigen als sehr gut befundene Trinkwasser war bis dahin immer gern von der näheren, sogar ferneren Nachbarschaft benutzt worden und war daher das dadurch veranlasste Missfallen in der davon betroffenen Umgebung ein sehr grosses.

Ob hier ein mehrmaliges Ausleeren des Brunnens vollständige Abhülfe und zwar dauernd bringen werde, steht noch dahin.

Nach der an Ort und Stelle angestellten Betrachtung und eingezogenen Erkundigung existirt der Brunnen reichlich zwanzig Jahre, ist vor zwölf Jahren etwa mit reichlich zwei Fuss Erde überdeckt und zugleich mit Bleirohr und Kupferpumpe versehen. Acht Fuss vom Brunnen entfernt führt ein zwölf Fuss breiter öffentlicher Fussweg vorbei, der vor etwa zwölf Jahren mit einer entsprechenden Lage Schwefelkies-Rückstand versehen worden ist. Also ist auch hier zu der Annahme hinreichender Grund vorhanden, dass der Zinkgehalt von hieraus seinen Ausgang habe, doch aber, bei dem Gefälle entgegengesetzter Richtung, nicht von oben mittelst Tagewasser kommend, sondern es kann hier nur noch die eine Möglichkeit

vorliegen, dass ein tieferes Eindringen in den Boden stattgefunden und endlich das Grundwasser erreicht sein muss. Ist dem so, woran nicht mehr zu zweifeln, da selbst ein mehrmaliges Leerpumpen des Brunnens ein Freiwerden des Wassers vom Zinksalz „wenn auch geringer geworden“ bis lang nicht hat erreichen lassen, so scheint nur wenig Aussicht vorhanden, dass das Uebel auf irgend eine einfache Weise vor der Hand gänzlich zu beseitigen sein wird.

Dieser geringere Zinkoxydgehalt des Wassers hat sich einige Tage nach vorhergegangenem Auspumpen als 3 Ctgr. „also etwa einem Decigr. Zinkvitriol entsprechend“ im Ltr. ergeben. Vielleicht — dass ein solches Minimum — als der Gesundheit gefährlich, nicht gefürchtet werden braucht?

Die vorhin ergebene Nichtinfiltration von Eisensalzen hat vielleicht darin seinen Grund, dass solche längere Zeit in den oberen Erdschichten festgehalten werden, also in noch späterer Zeit erst tief unten auftreten.

Ueber Pasta gummosa.

Von Demselben.

Wenn die Bereitung dieser Paste in manchen Apotheken unterbleibt, so liegt der Grund wohl mit in der ziemlich schwierigen und umständlichen Herstellung derselben. Das Abdampfen ist lästig und der richtige Zeitpunkt, wann dasselbe eingestellt und der Schaum des Eiweisses hinzugerührt werden muss, wird nicht immer getroffen. Bequemer und leichter schon ist das Verfahren nach Hagers Manuale, doch auch hiernach ist ein Erwärmen und Abdampfen vorgeschrieben.

Durch Probiren glückte mir eine einfachere Methode, die vielleicht verdient, hier mitgetheilt zu werden. Nach dieser fällt das Auflösen des Gummis und Zuckers, namentlich aber das Abdampfen mit seinen Unbequemlichkeiten, respective kleinen Verlusten, fort.

Nemlich: Nach Herstellung des Eierschaums, darauf Hinzurühren des Oelzuckers, werde das Gummipulver „zuvor mit der halben Menge Zulkerpulver vermischt“ sorgfältig und

rasch dem Schaume hinzugerührt. Nach etwa einer halben Stunde ist unter häufigem Durchrühren das Gummi gelöst und kann nun der übrige Zucker „gleichfalls in Pulverform“ hinzugerührt werden.

Die Pasta, so gleichmässig und schön weiss, ist hiermit bis auf das Ausbreiten und Austrocknen fertig. Das Ausbreiten in Papierkapseln und Austrocknen bei mässiger Wärme, will mir zugleich besser gefallen, als wie bei der nach der Pharmacopöe bereiteten, während sie, nachdem in Streifen getheilt, eine ebenso gewünschte Lockerheit und schönes porzellanartiges Ansehen besitzt.

Man nehme nun kurz gefasst:
Album. ovorum 1000,0 (etwa von zwei u. vierzig Eiern)
Acid. acetici dil. 80 bis 100 gtt.
Elaeosach. aurant. flor. 20,0
Gummi arab. albissimi pulv.
Sacch. albissimi pulv. ana 800,0
f. Pasta
und vertheile auf etwa acht halbe Bogen-Capseln.

Ueber die Verdunstung von Flüssigkeiten etc. in Gasen.

Von W. Kirchmann in Garding.

Vor Jahren erregte ein festverschlossenes Glas, in welchem sich ein Stück Camphor befand, meine Aufmerksamkeit, zufällig stand dieses Glas wochenlang vor meinem Arbeitsplatz. Der Camphor wurde sichtbar weniger, er verdunstete; aber nachdem die Kälte der Nacht ihren Einfluss geübt, fanden sich die Wände des Glases mit kleinen Camphorkrystallen bedeckt. Stärker dort, wo das Glas dünn war und wo der raschen Wärmeentziehung die besten Angriffspunkte geboten, weniger dort, wo der Holzuntersatz dem Wärmedurchgang ein zeitweiliges Hinderniss entgegensetzte. Die Wärme des folgenden Tages liess wieder etwas von den Krystallen der Wände verdunsten, doch blieb ein wesentlicher Rest, so dass beim Wechsel der Tage die Kruste sich verdickte und schliess-

lich das letzte Stück Camphor vom Boden des Gefässes verschwand.

Es drängte sich mir nun die Frage auf: Ist die Verdunstung des Camphors, so tief unter seinem Siedepunkte, eine Eigenschaft, die Camphor innewohnt, oder wird sie bedingt durch die den Camphor umgebende Atmosphäre, welche gewissermaassen ihren eigenen Aggregatzustand dem Camphor überträgt; etwa so wie das Wasser den Salzen etc. tief unter ihrem eigenen Schmelzpunkt seinen flüssigen Aggregatzustand zu übertragen im Stande ist.

Dass die Zunahme der Temperatur die Verdunstung begünstigt, die Wärmeabnahme ihr entgegen arbeitet, ist ja bekannt und dieses zeigte auch der Camphorversuch. Hierin gliche die Verdunstungserscheinung des Camphors in Luft der Lösung eines Salzes in Wasser.

Nunmehr nahm ich acht möglichst gleich gearbeitete, gleich grosse Gläser, brachte in jedes eine genau gewogene gleiche Menge Camphor; in vier derselben liess ich atmosphärische Luft, vier füllte ich lege artis mit getrockneter Kohlensäure; alle acht Gläser wurden gleichmässig denselben Temperaturschwankungen unterstellt.

Die mit Luft gefüllten Gläser waren in einigen Wochen mit dicken Camphorschichten bedeckt, während die mit Kohlensäure gefüllten Gefässe den Camphor am Boden fast intakt enthielten und die Wände der Gläser nur mit einem geringen Anflug von Camphorkrystallen überzogen waren.

Schon aus diesem einem Versuche glaubte ich folgern zu dürfen, dass die Qualität des Gases den Verdunstungscoëfficienten eines festen und flüssigen Körpers wesentlich mitbedingt, wie ja auch die Art der Flüssigkeiten bei Auflösungen fester Körper von entscheidender Bedeutung ist.

Bei fortgesetzten Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Kohlensäure ein relativ schlechteres Lösungs- oder Verdunstungsmittel als atmosphärische Luft bei den Terpenen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist, — dagegen ein besseres Lösungsmittel für Aethyläther, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol und für Wasser.

Luft und Kohlensäure wurden beide durch HSO^4 getrocknet.

Ein mit Aethylaether gefüllter Reagenzbecher bedeckte sich mit einer dicken Eisschicht, als ein rascher Strom trockner Kohlensäure hindurch geleitet wurde.

Ein Strom atmosphärischer Luft unter denselben Verhältnissen und beide bei 12,5° C Lufttemperatur brachte keine Eisbildung hervor. —

Durch einen Strom Kohlensäure ward Spiritus aethereus alsbald vom Aether befreit.

Ein Gemisch von Terpenthinöl und gewöhnl. Alkohol ebenso behandelt, stellte bald reines Terpenthinöl dar.

Aehnlich verhielt sich ein Gemisch von Terpenthinöl mit Wasser.

Ueberhaupt erwies sich die trockne Kohlensäure als ein vorzügliches Mittel, um frisch destillirte aetherische Oele vom aufgelösten Wasser zu befreien, und da wenigstens die Terpene etwas Kohlensäure auflösen, möchte ich empfehlen, alle frisch destillirten aetherischen Oele von einem Strom trockner Kohlensäure durchströmen zu lassen, ehe man dieselben in den Handel bringt, gewiss würde ihre Haltbarkeit wesentlich gesteigert werden.

Die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten ist wohl stets als eine der Auflösung der festen Körper in Flüssigkeiten entsprechende Erscheinung anzusehen. Wenn also nach Bunsen Stickstoff bei 0° und 760 mm. B. von 1000 Wasser 20 Theile absorbirt werden und dieselbe Menge Wasser bei 20° C. u. 760 mm. B. 14 Theile Stickstoff aufnimmt, so bringt, wie bekannt, die Wärmezunahme eine umgekehrte Scala hervor; wie bei Lösung fester Körper in Flüssigkeiten mechanische Kraft äquivalent der Wärme, so muss Druck gleich Wärme wirken, wie es das Henry'sche Gesetz nachweist. Doch auch die Absorption der Gase durch feste Körper wird sich in Nichts von der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unterscheiden und die Henry'schen Proportionen mögen sich hier wie dort bestätigen.

Die Diffusionserscheinungen mögen sich daran schliessen in ihrem ganzen Umfange. Ferner erscheint mir, dass die Vorgänge, welche man gewohnt ist, als hygroscopische zu bezeichnen, keineswegs isolirte Erscheinungen genannt werden können, die nur zwischen gewissen Körpern festen und flüssigen Zustandes und in Gasen aufgelöstem Wasser stattfindet. Gesetzt den Fall, man nehme alle Lösungs-, Verdunstungs- und Absorptionserscheinungen, überhaupt alle Ueberführung eines Körpers in einen andern Aggregatzustand, vermittelst Contact mit einem andern Körper, als Aeusserungen einer und derselben Kraft an, so möchte ich die Hygroscopie als das Resultat einer überwiegenden Wirkung dieser Kraft bezeichnen. Quecksilber, Zinn und Luft, Fett, Benzin und Luft etc. unter eine abgeschlossene Glasglocke gebracht, gewähren dieselben Erscheinungen als wenn man Chlorcalcium Luft und Wasser so behandeln würde. — Die Luft löst Quecksilber auf, das Zinn entzieht dieses wieder der Luft und veramalgamirt, Zinn wäre demnach gewissermaassen hydrargyroscopisch. Der mit ätherischen Oelen aller Art gesättigte Luft der Apotheken wird durch Magnesia, Wolle und viele andere Körper der Riechstoff wieder entzogen.

Die überwiegende hygroscopische Anziehung wird bedingt durch die relative Sättigung der einzelnen Menstrua.

Bei der Bereitung der schwefligen Säure durch C und HSO^4 und dem Durchleiten der erhaltenen Gase durch Wasser bemerkt man, dass das entweichende Kohlenoxyd vom Anbeginn eine Kleinigkeit schweflige Säure zurückhält, doch die Menge derselben steigert sich in dem Verhältniss, wie das Wasser sich seinem Sättigungspunkte nähert. —

Chlorwasser selbst, wenn es nicht gesättigt ist, wird von atmosphärischer Luft Chlor entzogen; aber leitet man einen Strom Kohlensäure durch das stärkste Chlorwasser, so ist kaum mehr als ein Volum Kohlensäure erforderlich, um dieses in trinkbaren Quell zu verwandeln. Sollte man von diesen Gesichtspunkten aus nicht modificirend auf die Begründung des Dalton'schen Gesetzes einwirken können?

Zum Schluss glaube ich noch mittheilen zu müssen, dass ich bei meinen jahrelangen Beobachtungen aller derartiger Erscheinungen mich fast in die Nothwendigkeit versetzt fand, die Aggregatzustände etwas anders wie gemein üblich zu classificiren. —

Es wurde mir kein Beispiel bekannt, wo ein Krystall Körper flüssiger oder gasiger Natur absorbirte; ich möchte krystallisirte Körper daher als die allein starren annehmen. Die Cohäsionskraft, die minus mechanische Arbeit = minus Wärme, erscheint mir, wo Krystalle auftreten, im Molecül nach Stärke und Richtung derartig polarisirt, wie die Länge und Richtung der Achsen des entstehenden Krystalls dies ausweisen. Bei amorphen festen und flüssigen Körpern wirkt die Cohäsion in allen denkbaren Achsen des Molecüls gleich stark, und flüssig nennen wir nur Körper, wo die Eigenschwere des Molecüls die Cohäsion überwindet.

Bei der Neubedachung der Lübecker Domthürme im Jahre 1854 sah ich Bleiplatten, die Jahrhunderte auf den Thürmen gelegen hatten, oben waren sie so dünn geworden, dass die Nagellöcher ausrissen, nach unten waren sie birnförmig verdickt. Das Blei war heruntergeflossen. Wo fangen Extracte an fest zu werden und wo hören sie auf flüssig zu sein? Metalle, die dem Hammerschlag weichen, sind doch relativ flüssig. Ein Krystall weicht nur dem Druck, indem er zertrümmert wird.

Im Gaszustand wären dann alle Molecüle einseitig — entweder alle plus oder alle minus cohäsiv, sie stossen sich gegenseitig ab.

Ueber die Gewinnung des Schwefels.

Von Fausto Sestini.*)

Als ich vor einigen Jahren in der Romagna eine Schwefelgrube besuchte, bemerkte ich, dass ein Arbeiter die das

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris, 5. Dec. 1875, p. 490.

Gestein, womit der Doppione (so heisst der mit einer doppelten Reihe von Töpfen besetzte Ofen) beschickt werden sollte, begleitenden Gypskrystalle sorgfältig beseitigte, und auf meine Frage, warum er dies thue, antwortete er: in dem Doppione verzehrt der Gyps den Schwefel. Es war nun an mir, zu ermitteln, ob und in wie weit diese practische Antwort theoretisch begründet sei.

Wenn man in einer langen Röhre ein Gemenge von Schwefel und Gyps im Oelbade erhitzt, so fängt der Schwefel zwischen 115 und 120° an, zu schmelzen, und der Gyps steigt an die Oberfläche. Setzt man das Erhitzen eine Stunde lang fort, so bemerkt man, dass einige Blasen Wasserdampf sich erheben und sich an der kälteren Wand der Röhre niederschlagen. Ueberschreitet die Temperatur 130°, so tritt so viel Dampf auf, dass eine Art Brausen entsteht, und gleichzeitig macht sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich. Bei 165° hört die Dampfentwicklung fast ganz auf, da der klebrig werdende Schwefel das Freiwerden des Wassers verhindert.

Erhitzt man das Gemenge von Schwefel und Gyps in einem bedeckten Porzellantiegel bis auf 450°, den Siedepunkt des Schwefels, so entwickelt sich schweflige Säure, und wenn aller Schwefel verschwunden ist, enthält der Rückstand Schwefelcalcium.

Die bei dem Aufeinanderwirken von Schwefel und Gyps eintretenden Erscheinungen sind also mehrfacher Art: 1) bei 130° verliert der Gyps all sein Wasser; 2) bei etwa 444° reducirt der Schwefel den Gyps zu Schwefelcalcium:

$$CaO + SO^3, 2\,S = 2\,SO^2, CaS.$$

Diese beiden Erscheinungen finden offenbar allemal statt, wenn man den Schwefel durch Destillation gewinnt, wie es namentlich in der Romagna geschieht, während dagegen in den Calcaroni, wo der Schwefel nur flüssig zu werden braucht, um abzufliessen, die Reduction des Gypses zu Sulphid nicht erfolgen kann. Folglich ist die Entwicklung des Wassers des Gypses die Ursache, wesshalb dieser die Gewinnung des Schwefels in Sicilien beeinträchtigt. Das ist auch die Ansicht

des Ingenieurs Lor. Parodi, in dessen Buche „Ueber die Gewinnung des Schwefels in Sicilien“ folgende Stelle vorkommt:

„Die gypshaltigen Gesteine liefern im Calcarone sehr schlechte Resultate, weil der Gyps schon bei etwa 120°, d. h. noch ehe der Schwefel vollständig geschmolzen ist, sein Wasser verliert, und der Aufwand an verbrennenden Schwefel (welcher als Wärmequelle dient) durch die zum Verflüchtigen dieses Wassers erforderliche Quantität erhöhet wird.“

Man darf mithin nicht glauben, dass in den Calcaroni gar keine Reduction des schwefelsauren Kalks stattfinde. In der That steigt an gewissen Stellen der Calcaroni die Temperatur über den Schmelzpunkt des Schwefels so bedeutend, dass ein Theil des letztern sublimirt, wovon man sich leicht durch den Augenschein überzeugen kann. Diese Bildung von Schwefeldampf muss übrigens die Vertheilung der Wärme im Innern der Calcaroni begünstigen, da diese, aus erdigen Materien erbauet, der Hitze wenig Leitungsfähigkeit darbieten, und nur da, wo sie mit dem brennenden Schwefel in directe Berührung kommen, eine höhere Temperatur annehmen.

Ich schliesse daraus, dass in den Doppioni der Romagna mehr als in den Calcaroni Siciliens ein Theil des Gypses der Reduction unterliegt, und dadurch ein Theil Schwefel, nemlich der mit dem Sauerstoff des Gypses sich verbindende, verloren geht.

In den Calcaroni befindet sich ebenso wie in den Doppioni der Schwefel öfters in Berührung mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kalk. Es schien mir daher von Interesse, den Einfluss zu prüfen, welchen dieses Carbonat auf die Gewinnung des Schwefels auszuüben vermag. Erhitzt man ein inniges Gemenge von Schwefel und karrarischem Marmor, so entweicht, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkte des Schwefels nähert, viel Kohlensäure, und im Rückstande findet man viel Schwefelcalcium.

Um zu erfahren, welches der beiden Salze, das Sulphat oder Carbonat, mehr Schwefelcalcium liefert, machte ich zwei Mischungen, eine von 100 g. Schwefel und 100 g. wasser-

freiem Gyps, und eine von 100 g. Schwefel und 100 g. kohlensaurem Kalk. Diese Mischungen wurden in Porzellan-Tiegeln bis zur vollständigen Verflüchtigung des freien Schwefels erhitzt, die Rückstände mit Salzsäure zersetzt, das dabei auftretende Schwefelwasserstoffgas in eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron geleitet, und aus dieser der Schwefel als $A^2s\,S^3$ mittelst Salzsäure gefällt. Ich fand im ersten Tiegel (Sulphat) 0,063 g. Schwefelcalcium, im zweiten (Carbonat) dagegen 2,081, mithin 33mal mehr.

Hieraus folgt, dass in den Doppioni der kohlensaure Kalk mehr Schwefel „verzehrt", als der schwefelsaure. In der That findet man in den Rückständen von der Gewinnung des Schwefels, welche in Sicilien den Namen Ginese führen, stets Schwefelcalcium als Resultat der Einwirkung des Schwefels auf den vorhandenen schwefelsauren und kohlensauren Kalk.

Diese Rückstände sind, wie die Analyse von 8 Proben zeigte, oft noch reich an Schwefel, bis zu 9, 10 und selbst 51 Procent, während einige nur 2 Proc. und noch weniger davon enthalten. Die schwefelarmen enthalten viel schwefelsauren Kalk. *W.*

Ueber die Gewinnung der Borsäure in Toskana.

Von P. Le Neve Foster jun.*)

Die Gewinnung der Borsäure in Toskana aus den heissen Quellen und Dampfströmen, welche dort den Namen soffioni führen, ist jedenfalls einer der wichtigsten Zweige chemischer Industrie in Italien. Das merkwürdige Phänomen von selbst aus dem Boden hervordringender Dampfströme erstreckt sich über ein Terrain von verhältnissmässig beschränkter Ausdehnung, welches zwischen Massa Marittima und Volterra liegt. Die Hügelflächen mehrerer der zum Flussgebiete des Cecina

---

*) Pharm. Journ. and Transact. — The Americ. Chemist, Juni 1875 p. 455.

gehörigen Thäler sind mit solchen soffioni überzogen, und zahlreiche lagoni d. i. kleine Teiche mit bläulich trüben, heftig kochendem Wasser sind durch die natürlichen Quellen, welche aus den Dampföffnungen emporsteigen, entstanden.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (zwischen 1770 und 1780) wurde die Borsäure in den Quellen des Monte Rotondo und Castelnuovo von Höffer, Chemiker des Grossherzogs von Toskana, und Professor Mascagni entdeckt, aber ernste Versuche zur Benutzung dieser Quelle auf die Gewinnung von Borsäure scheinen bis zum Jahre 1818 nicht gemacht worden zu sein, wo Francois Larderel, ein Franzose, damit in beschränktem Maassstabe in der Nähe von Castelnuovo den Anfang machte. Der Erfolg, namentlich in pecuniärer Beziehung, war nicht sofort ein lohnender, weil das zur Verdunstung des Wassers erforderliche Brennmaterial grosse Ausgaben verursachte. Da verfiel Larderel auf den glücklichen Gedanken, die Hitze der natürlichen Dampfströme zum Verdunsten der schwachen Lösung der lagoni zu verwenden, und damit trat ein günstiger Wendepunkt in seinem Unternehmen ein. Ins Leben trat dieses neue Verfahren im Jahre 1827. Gegenwärtig bestehen nicht weniger als sieben getrennte Etablissements, welche dem Grafen Larderel gehören und sämmtlich innerhalb weniger Meilen von der kleinen Stadt Castelnuovo entfernt liegen. Sie heissen:

1) Larderello oder Lagoni, am Monte Cerboli.
2) Castelnuovo, am Val di Cecina.
3) Serrazeano oder die „Lagoni Solforei."
4) Lustignano oder die „Lagoni Rossi."
5) Sasso oder die „Lagoni die Acquavita."
6) Monte Rotondo oder die „Lagoni della Pianacee."
7) „Il Lago", wo sich die Werke von San Federigo, San Eduardo und La Collacchia befinden.

Die Werke zu Larderello sind die wichtigsten von allen, und dorthin werden auch die Producte der andern Werke gebracht. Das Gewinnungsverfahren ist überall genau dasselbe, daher es genügen wird, nur das zu Larderello befolgte näher zu beschreiben. Diese kleine Colonie, welche der ver-

storbene Graf selbst gegründet hat, liegt unweit des Dorfes am Monte Cerboli, am Giessbach Possera, und beweist, was auch in andern Theilen Italiens zur Verbesserung der socialen Verhältnisse der arbeitenden Klassen erreicht werden könnte. Da befindet sich ein hübscher Platz „La Piazza dell' Industria", umgeben von Werkstätten, einer Kirche, einem mineralogischen Museum, Schulen, Arbeiterhäusern, Magazinen, Handwerkerwohnungen, Wittwen- und Waisenhäusern.

Die lagoni liegen an der Südseite dieses kleinen Dorfs, und bestehen aus künstlichen Bassins von rohem Mauerwerk, welche so geräumig sind, dass jedes einige soffioni einschliesst. Gegenwärtig sind die meisten dieser soffioni künstlich durch Bohrung hergestellt und mit Eisenblechröhren von 25 bis 30 Centimeter Durchmesser ausgekleidet. Diese Bohrlöcher haben sich weit practischer erwiesen und geben auch mehr Dampf, als die natürlichen Spalten. Die Bassins oder lagoni liegen an verschiedenen Stellen der Bergseite, und das höchste wird durch einen Kanal mit Wasser gespeist. Nachdem das Wasser darin 24 Stunden lang in beständiger Berührung mit den unterirdischen Dämpfen gewesen ist und eine schmutzigblaue Farbe angenommen hat, leitet man es durch einen Kanal in ein anderes, tiefer gelegenes Bassin, wo es abermals 24 Stunden verweilt, um neue Mengen Borsäure aufzunehmen, u. s. w.

Nachdem auf diese Weise das Wasser eine Reihe von lagoni passirt und dadurch so viel Borsäure aufgenommen hat, dass sein Gehalt daran etwa 0,50 Proc. beträgt, leitet man es in einen grossen Teich von 20 Meter im Geviert und $^1/_2$ Meter Tiefe, welcher mit einem auf steinernen Säulen ruhenden Ziegeldache versehen ist, und überlässt es darin der Ruhe, damit die suspendirten Unreinigkeiten sich am Boden ablagern. Hierauf schreitet man zur Concentrirung der schwachen Säurelösung. Dies geschieht durch Abdampfen in langen Bleipfannen, welche in höchst practischer Weise durch die aus den trocknen soffioni aufsteigenden Dämpfe geheitzt werden. Diese Pfannen haben 60 Meter Länge, $2^1/_2$ bis 3 Meter Breite, und stehen, meist zu drei parallel neben-

einander, frei unter einem auf Säulen ruhenden Dache. Gestützt sind die Pfannen durch Balken, zwischen welche der Dampf aus den soffioni mittelst Röhren herzu geleitet wird. Anfänglich hatte man über eine der natürlichen Quellen ein Gewölbe aus Mauersteinen aufgeführt und den Dampf auf diese Art gesammelt; allein dasselbe litt bald durch den zerstörenden Einfluss der Dämpfe, und man fand es practischer, die Leitungsröhren mit der in der künstlichen Bohrung steckenden Röhre zu verbinden. Jede Pfanne hat eine Anzahl Querabtheilungen, gewöhnlich je 80 Centimeter bis 1 Meter von einander entfernt und 0,05 Meter hoch. Die Pfannen stehen nicht ganz horizontal, sondern etwas geneigt; an dem höheren Ende tritt die Säurelösung aus dem Klärungsteiche ein, durchläuft, während sie verdunstet, eine Abtheilung nach der andern, und sammelt sich, unten angelangt, in einem Behälter. Letzterer wird alle 24 Stunden durch ein Pumpwerk entleert, und die Flüssigkeit in das Krystallisationshaus gehoben, wo sich eine Reihe von 1 Meter im Durchmesser haltenden Kufen befindet, welche dieselbe aufnehmen. Sie bleibt darin 4 Tage lang, während welcher Zeit sich Boden und Seitenwand der Kufen mit einer ein paar Zoll dicken Schicht krystallisirter Borsäure überziehen. Hierauf zapft man die Mutterlauge ab und lässt sie in das Evaporationshaus zurücklaufen; die Krystalle schöpft man in Weidenkörbe, bringt sie nach dem Abtropfen in den Trockenraum, breitet sie da in dünner Schicht aus, und bewegt sie mittelst eines hölzernen Rechens, bis sie ganz trocken sind. Schliesslich verpackt man sie zu 600 Kilog. schweren Ballen und transportirt dieselben nach Leghorn, von wo sie grösstentheils nach England verschifft werden.

Die so gewonnene Borsäure enthält etwa 13 Proc. Unreinigkeiten, welche hauptsächlich aus den Sulphaten des Kalks, Ammoniaks, der Alaunerde und Magnesia bestehen.

Auf den Larderello-Werken befinden sich 12 Abdampfhütten, welche 35 Evaporatoren enthalten. Die durchschnittliche Tagesproduction daselbst ist 3000 Kilog., doch beläuft sie sich an manchen Tagen auch auf 4200 Kilog. Castelnuovo

liefert monatlich 26700 Kilog., und die andern Werke noch weniger. Das Gesammterträgniss aller sieben Werke beträgt per Jahr 3,000,000 Kilog. (3000 Tonnen).

Obgleich das ganze Verfahren zur Gewinnung der Borsäure sehr einfach ist, so liesse sich doch gewiss manche Verbesserung anbringen, zu welchem Zwecke es aber nothwendig wäre, einen tüchtigen Chemiker anzustellen.

Durval besitzt eine Anstalt zur Gewinnung von Borsäure am See von Monte Rotondo, welcher auch den Namen „Il Lago Solforei di Vecchiena“ führt und einen Flächenraum von etwa 18 Acres hat. Das Wasser dieses Sees enthält ohngefähr 0,002 Proc. Borsäure. Das Product geht grösstentheils nach Frankreich.

Zu Travale hat eine italienische Compagnie, welche sich Societa Anomonia Borica Travalese nennt, eine Anstalt zur Gewinnung von Borsäure. Die dortigen Quellen, „I Lagoni dello Galleraje“, sämmtlich durch Bohrung entstanden, sind zwar ärmer an Säure als die Larderel'schen Lagoni, aber das dort angewandte Verfahren ist, obgleich im Principe mit dem obigen übereinstimmend, rationeller. Die Quellen liegen unweit des Dorfes Travale, im Thale des Sajo, eines mässigen Flüsschens; sie enthalten auch verhältnissmässig viel schwefelsaures Ammoniak (im Liter $^1/_2$ g.). Die tägliche Ausbeute an roher Säure übersteigt nicht 27 Kilog.

Ueber einige neue Reactionen auf Alkaloïde.

Von R. Godeffroy, Privatdocent in Giessen.

Bekanntlich ist die Auffindung von Alkaloïden bei gerichtlich chemischen Untersuchungen mit mehr oder weniger grossen Schwierigkeiten verbunden, obwohl man für die meisten Alkaloïde in völlig reinem Zustande ganz characteristische Reactionen besitzt. Letztere werden aber in den meisten Fällen durch die Anwesenheit anderer chemischer Agentien getrübt oder vollständig vernichtet, und es ist bis jetzt noch nicht gelungen ein scharfes Trennungs- oder Abscheidungs-

Reagens für Alkaloïde aus solchen Substanzen zu finden, wie sie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen meist geboten werden.

So lange nun noch kein derartiges scharfes Abscheidungs-Reagens gefunden ist, werden dem Pharmaceuten und gerichtlichen Chemiker gewiss alle Mittheilungen über neue Reactionen der Alkaloïde erwünscht sein. Ich erlaube mir desshalb, hier einige Beobachtungen mitzutheilen, welche mir in neuerer Zeit bei vergleichenden Untersuchungen über Alkalimetalle und Alkaloïde aufgefallen sind. Die Eigenthümlichkeit nemlich, dass die meisten der bis jetzt bekannten Reagentien auf Alkaloïde auch in Lösungen der Alkalimetallsalze (so namentlich von Caesium- und Rubidium-Salzen) ganz characteristische Niederschläge erzeugen, veranlasste mich zu untersuchen, ob die Chloride von sogenannten Schwermetallen, gleich wie mit Caesium- und Rubidium-Salzen auch mit den Alkaloïdsalzen schwer lösliche Doppelsalze eingehen. Ich erhielt folgende Resultate.

I. Eine Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure erzeugt in nicht zu verdünnten salzsauren Lösungen folgender Alkaloïde gelbrothe Niederschläge: Aconitin, Piperin, Strychnin, Veratrin.

Der entstandene Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auf, bei: Atropin, Chinin, Cinchonin.

Nicht gefällt werden: Brucin, Coffeïn, Morphin.

Der in Alkaloïdsalzlösungen durch Eisenchlorid entstandene Niederschlag ist ein Doppelsalz von Eisenchlorid mit Alkaloïdchlorid und enthält im Molecül des Doppelsalzes ein Molecül Eisenchlorid und zwei Molecüle des Alkaloïdchlorids. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich, ebenso auch in verdünnter Salzsäure, und lässt sich nur mit ganz concentrirter Salzsäure auswaschen.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Chininchlorid mit einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid und dampft die vereinigten Flüssigkeiten ein, wobei man Sorge trägt, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure die Flüssigkeit sauer rea-

girend zu erhalten, um die Ausscheidung eines basischen Eisensalzes zu verhindern, so erhält man gelbrothe Kryställchen eines Doppelsalzes von Chinineisenchlorid. Die Kryställchen erscheinen als monokline Prismen ∞ P mit ∞ P ∞, OP und untergeordneten ∞ P n. Der Winkel von OP : ∞ P ∞ ist nur wenig grösser als 90,0⁰, so dass die Krystalle den rhombischen Formen nahestehen.*)

Die quantitative Analyse der lufttrockenen Kryställchen führte zu der Formel: $Fe^2\,Cl^6 \,.\, 2(C^{20}\,H^{24}\,N^2\,O^2 \,.\, 2\,HCl.)$.

0,379 g. Substanz gaben Eisenoxyd = 0,056 g., demnach Eisen = 0,0392 g. oder 10,34 %.

0,379 g. Substanz gaben Chlorsilber = 0,4763 g., demnach Chlor = 0,11782 g. oder 31,09 %.

	Berechnet.	Gefunden.
10 Cl = 355	31,70 %.	31,09 %.
2 Fe = 112	10,01 „	10,34 „

Das Chinineisenchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es besitzt einen bitteren und tintenhaften Geschmack und lässt sich bis auf 100—120⁰ C. unverändert erhitzen.

II. Eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure erzeugt in nicht zu verdünnten salzsauren Lösungen folgender Alkaloïde Niederschläge: Aconitin, Chinin, Cinchonin, Coniin, Piperin, Strychnin, Veratrin.

Nur aus sehr concentrirter Lösung werden gefällt: Atropin, Nicotin, Solanin.

Nicht gefällt werden: Coffeïn, Morphin.

Die Niederschläge, welche Antimontrichlorid in den salzsauren Lösungen der Alkaloïde erzeugt, sind flockig, weiss, (nur der Piperinniederschlag ist gelb) und lösen sich meist in verdünnter Salzsäure leicht auf. Am schwierigsten löslich sind die Niederschläge der Chininsalze und der Cinchoninsalze. Die salzsaure Lösung wird durch Wasserzusatz unter Ausscheidung von Antimonoxychlorid zersetzt.

---

*) Die krystallographischen Bestimmungen verdanke ich der Güte des Herrn Professors Dr. Streng.

Für den Chininniederschlag fand ich die Formel: $SbCl^3 . C^{20} H^{24} N^2 O^2 . 2 HCl$.

0,897 g. Substanz gaben Antimonoxyd = 0,4079 g. demnach Antimon = 0,17042 g. oder 19,00 %.

0,888 g. Substanz gaben Chlorsilber = 1,0364 g., demnach Chlor = 0,25639 g. oder 28,87 %.

	Berechnet.		Gefunden.
5 Cl	= 177,5	28,38 %.	28,87 %.
Sb	= 122	19,50 „	19,00 „

Das Chininantimonchlorid bildet lufttrocken ein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich ist. Leicht löst es sich auf in verdünnter Salzsäure, schwieriger in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen bis auf 80° C. schmilzt das Chininantimonchlorid und liefert dann beim Erkalten eine harte, spröde, gelblichweisse Masse, die sich leicht zu einem feinen, weissen Pulver zerreiben lässt.

III. Eine Lösung von Zinnchlorür erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten Lösungen folgender Alkaloïde sofort dichte, krystallinische Niederschläge: Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Coniin, Morphin, Piperin, Solanin, Strychnin, Veratrin.

Nur aus concentrirter Lösung wird gefällt: Nicotin.

Nicht gefällt (selbst nicht aus stark concentrirter Lösung) wird: Coffeïn.

Die Niederschläge, welche Zinnchlorür in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloïdsalze erzeugt, sind weiss, krystallinisch und in Wasser nicht so leicht löslich, namentlich nicht bei Gegenwart von Salzsäure; die geringste Löslichkeit zeigen die Niederschläge der Morphinsalze und Cinchoninsalze.

Für das Morphinzinnchlorür fand ich die Formel: $SnCl^2 . C^{17} H^{19} NO^3 . HCl$.

0,28 g. Substanz gaben Zinnoxyd = 0,0818 g., demnach Zinn = 0,064349 g. oder 22,98 %.

0,4005 g. Substanz gaben Chlorsilber = 0,331 g., demnach Chlor = 0,081885 g. oder 20,44 %.

	Berechnet.		Gefunden.
3 Cl	= 106,5	20,86 %.	20,44 %.
Sn	= 118	23,11 „	22,98 „

Wird eine Lösung von Coffeïn in Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür eingedampft, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes Coffeïnzinnchlorür, von der Formel $SnCl^2 . C^8 H^{10} N^4 O^2 HCl$. Die Krystalle scheinen auf dem ersten Blick drusig ausgebildete einfache Rhomboeder zu sein. Eine genauere Untersuchung lehrt aber, dass die drei Flächenpaare nur zu zweien physikalisch gleichartig sind und gleiche Flächenwinkel zeigen, das dritte Paar ist sowohl in der physikalischen Beschaffenheit, als auch in den Flächenwinkeln verschieden. Die Krystalle zeigen daher die monokline Combination ∞ P . OP.

IV. In einem Gespräche mit Professor Dr. Laubenheimer über Alkaloïdreactionen, erwähnte er mir, dass er vor einigen Jahren in sehr verdünnten Chininsalzlösungen mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure noch deutliche Niederschläge erhielt. Da Dr. Laubenheimer dieser Reaction nicht weiter nachforschte, beschloss ich dieselbe auch auf andere Alkaloïde auszudehnen und gelangte zu dem überraschenden Resultate, dass Silicowolframsäure das empfindlichste Reagens auf Alkaloïde ist.

Beinahe sämmtliche Alkaloïde geben noch in sehr verdünnten neutralen oder schwachsauren Lösungen einen Niederschlag mit der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure. Die Empfindlichkeit dieser Reaction wurde bei Chinin-, Cinchonin- und Atropinchlorid geprüft und folgende Resultate erhalten:

Eine wässrige Lösung von Chininchlorid gab mit einigen Tropfen der wässrigen Lösung von Silicowolframsäure noch einen deutlichen Niederschlag, wenn in der Flüssigkeit nur 0,004 % des Alkaloïdsalzes enthalten waren. Eine Trübung konnte noch bei Anwesenheit von 0,002 % oder $^1/_{50000}$ Chininchlorid beobachtet werden.

Eine Lösung von Cinchoninchlorid wurde durch Silicowolframsäure noch getrübt bei Anwesenheit von 0,0005 % oder $^{1}/_{200000}$ des Alkaloïdsalzes.

Eine salzsaure Lösung von Atropin wurde durch Silicowolframsäure noch getrübt bei Anwesenheit von 0,0065 % oder $^{1}/_{15385}$ des Alkaloïdsalzes.

Aus diesem Versuchen — welche noch mit andern Alkaloïden fortgesetzt werden — ersieht man, dass die Silicowolframsäure in der That das empfindlichste Reagens auf Alkaloïde ist, da die bis jetzt bekannten Reagentien, wie Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und andern, bei so grossen Verdünnungen keine Reaction mehr zeigen.

Die durch Silicowolframsäure hervorgerufenen Niederschläge lösen sich in concentrirter Salzsäure mehr oder weniger schwer auf; durch Aetzalkalilauge werden sie zersetzt und es scheidet sich das Alkaloïd als solches ab, während gleichzeitig leicht lösliches silicowolframsaures Alkalimetall gebildet wird. Mit Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt, geben diese Niederschläge anfangs eine klare Lösung, welche aber nach längerem Stehen von der Luft durch sich ausscheidende Siliciumsäure getrübt wird. Werden die Niederschläge geglüht, so bleibt schliesslich ein in Wasser, concentrirter Salzsäure und Ammoniak unlösliches Gemenge von Siliciumdioxyd und Wolframsäureanhydrid zurück.

Die Silicowolframsäure stellt man bekanntlich am besten dar durch Kochen von wolframsaurem Natrium mit frisch gefällter Siliciumsäure. Aus der so erhaltenen Lösung fällt man mittelst Quecksilberoxydulnitratlösung gelbes silicowolframsaures Quecksilberoxydul, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser gut aus und zersetzt ihn hierauf mittelst Salzsäure. Dadurch geht Silicowolframsäure in Lösung, während Quecksilberchlorür zurückbleibt. Die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung überschüssiger Salzsäure abgedampft und liefert hierauf beim freiwilligen Verdunsten der concentrirten Lösung grosse, glänzende, farblose Octaeder, die an der Luft verwittern, bei 36° C. schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Letzterer

Umstand erlaubt es nun auch aus einer alkoholischen Lösung der Alkaloïde, diese mit einer alkoholischen Lösung von Silicowolframsäure zu fällen.

Nach Marignac*) giebt die Silicowolframsäure mit keinem Metallsalze schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen,**) so dass die Reactionserscheinung der Säure auf Alkaloïde auch hierdurch nicht getrübt wird.

Ich kann demnach mit vollem Rechte die Silicowolframsäure als ein äusserst empfindliches Reagens auf Alkaloïde, auch bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, empfehlen.

Giessen im Juli 1876.

Verschiedenheit unverfälschter Milch.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Verfälschungen der Milch beruhen vor Allem in dem Zusatze von Wasser, seltener findet sich die Beimischung von Mehl oder Stärke zu abgerahmter Milch oder um Milch zu Rahm zu verdicken u. dergl. mehr. Letztere Verfälschungen sind sowohl durch die Jodstärkereaction zu erkennen, obgleich dieselbe manchmal verhüllt wird, oder durch mikroskopische Untersuchung, wo dann bei längerer Einwirkung von Jodwasser oder Jodtinctur dennoch das Stärkekorn bestimmt werden kann.

Andere Zusätze verträgt die Milch wegen der äusserst leichten Zersetzbarkeit sehr wenig; sie verträgt nur ganz indifferente oder schwach alkalische Substanzen, jedoch ändern die letztern sehr bald zu wesentlich den Geschmack.

Die allerdings sehr gebräuchliche Taufe der Milch durch Wasser lässt sich äusserst leicht durch das specifische Ge-

*) Ann. ch. phys. (4). III. 5.

**) Meine Versuche mit Silicowolframsäure haben ergeben, dass nur die Caesiumsalze und Rubidiumsalze, auch selbst in stark verdünnten Lösungen durch diese Säure gefällt werden. Ich habe ferner gefunden, dass in neutraler Chlorammoniumlösung durch Silicowolframsäure ein weisser, selbst in grossen Mengen Wasser schwierig löslicher Niederschlag gebildet wird.

wicht ermitteln und dienen dazu am besten die sog. Milchwagen, d. h. Aräometer für die Mischung von Wasser und Milch eigends hergerichtet.

Hierbei möchte ich noch vorausschicken, sollte es sich um ungewöhnlichere Verfälschungen handeln, z. B. Gemenge mit Gehirntheilen, Mandelmilch u. dergl. mehrfach versuchten Zusätzen, so kann unter allen Umständen nur die genauere chemische Untersuchung Aufschluss geben, so dass alle derartigen Fälle eben vor den Chemiker zu verweisen sind.

Das spec. Gewicht der Kuhmilch kann auch zwischen 1,018—1,045 schwanken, beträgt aber gewöhnlich gegen 1,040. Sollte nun eine Verfälschung der Milch mit Wasser stattfinden, so begnügt man sich sicher nicht mit dem Zusatze von 2—5 Procent, sondern fügt 25 und mehr Procent zu und diese sind mit dem Aräometer sehr gut zu ermitteln, wie Gegenversuche sehr leicht beweisen werden.

Bei den sog. käuflichen Milchwagen ist übrigens den Schwankungen des specifischen Gewichts von reiner Milch genügend Rechnung getragen, denn die Bezeichnung „reine Eutermilch" geht von 25—17 Gradstrichen, dann beginnt „ 1/4 Wasser" von 17—12 Gradstrichen, „1/2 Wasser" von 12—7, „ 3/4 Wasser" von 7—3—4 u. s. w. Oft wiederholte Versuche absichtlicher Mischungen haben mir stets die Resultate innerhalb dieser Gradgrenzen ergeben.

Bekannt ist es ferner, wie Nahrung und Raçe der Kühe Verschiedenheit bewirken.

5 Sorten von angeblich unverfälschter Milch wurden neuerdings von mir auf die Reinheit geprüft und ergaben an der Milchwage

I = 17,5; II = 17,5; III = 18,25; IV = 19,0; V = 18,5 Grade,

die Grade liegen also sämmtlich innerhalb der „reinen Eutermilch" und namentlich waren die Grade von 17,5, also der leichtesten Milch, wiederholt bei derselben Raçe Kühe beobachtet worden (Oldenburger), auch ist dies Verhalten schon länger bekannt.

Es wurden nun No. I und IV als die stärksten Gegensätze einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen und ergaben dieselben:

	I.	IV.	Differenz.
Butterfett	3,41	4,02	0,61
Käsestoff	2,37	3,92	1,55
Milchzucker	6,13	6,60	0,47
Wasser	88,09	85,46	
	100,00	100,00.	

Der Unterschied der Milchgrade 17,5 und 19,0 zeigt sich in der chemischen Untersuchung deutlichst wieder, allein diese Differenz ist auch eine gewiss beachtenswerthe für die practische Verwendung.

Nimmt man 1 Liter Milch = 1000 g. an, in Wirklichkeit ist es noch wenig schwerer, 1030 oder 1040 g., so kauft Jeder bei der Milch IV mindestens 6,1 g. Butter mehr, 15,5 g. Käse und 4,7 g. Zucker und beträgt der Milchverbrauch pro Tag ein Liter, so erhalte ich für den gleichen Preis bei IV im Jahre 2226,5 g. Butter mehr, ferner 5657,5 Käse und 1715,5 g. Milchzucker.

Wenn auch der Preis dieser Substanzen kein zu hoher ist, so muss man nur bedenken, dass ich eben diesen Verlust bei sonst ganz unverfälschter Milch zu tragen habe, und wo man in der Lage sein kann, zu wählen, ist es doch geboten, auch innerhalb der unverfälschten Milch zu prüfen.

Schwarzer Phosphor und Arsengehalt des käuflichen Stangenphosphors.

Von Demselben.

Eine Parthie Phosphor in flachen Stücken war, ohne Wahrnehmung besonderer Umstände, in die schwarze Modification übergegangen; da einige Chemiker Arsengehalt als Ursache mit angeben, wurde die Prüfung auf diese Verunreinigung vorgenommen, jedoch war kein Arsen vorhanden.

Phosphor in Stangen, in letzter Zeit bezogen, ergab dagegen nicht weniger als 3,51 Proc. Arsen = As. Dieser arsenhaltige Phosphor besitzt allerdings eine weit geringere Haltbarkeit für die wachsähnliche, gewöhnliche Modification. Sehr bald wird derselbe weiss oder bei einigermassen Lichteinwirkung roth, so dass diese jetzt so stark auftretende Verunreinigung diesen leichteren Wechsel der Form zu veranlassen scheint.

Ueber die Vanille.*)

Die Vanillepflanze zeichnet sich vor andern Orchideen dadurch aus, dass sie ein Schlinggewächs ist. Es giebt mehrere Arten davon, und diese sind meist in den heissen feuchten Districten des südlichen und mittleren Amerika einheimisch; doch kommen deren auch im tropischen Asien und Afrika vor. Die Stengel klimmen zu einer Höhe von zwanzig bis dreissig Fuss empor, indem sie dabei die Stämme der Bäume rund umschlingen, und eine Menge Luftwurzeln treiben, von denen einige bis auf den Boden gelangen, während andere in der Luft bleiben. Die Blätter sind dick und fleischig, und ebenso die grünlich-weissen Blüthen. Der wichtigste Theil der Pflanze ist jedoch die Schote, welche von einigen Species in den Handel gelangt und das wohlbekannte äusserst duftende Gewürz repräsentirt. Ueber die dasselbe producirenden Species herrscht noch einige Ungewissheit: doch scheint es, dass Vanilla planifolia und V. aromatica die wichtigsten sind, obgleich auch V. guianensis, V. palmarum und V. pompona etwas liefern.

Ein grosser Theil der käuflichen Waare kommt aus Mexiko und Venezuela, namentlich aber aus Vera Cruz, von wo der Werth der jährlichen Ausfuhr zu Humboldt's Zeiten 40,000 Dol. betrug. Die Cultur der Vanille wird hauptsächlich zu Misantla, 24 Leguas nordwestlich von Vera Cruz

---

*) Aus dem Pharm. Journ. und Transact., Juli 1874, p. 24.

betrieben; sie ist äusserst leicht und einfach, denn es bedarf dazu keiner vorhergehenden Beackerung des Bodens. Man braucht nur Zweige der Pflanze kurz vor dem Eintritt der Regenzeit an dem Fusse eines Baumes in die Erde zu stecken, und wird sehen, dass sie bald an demselben hinaufranken. Einmal im Jahre reinigt man die Pflanzungen von Unkraut etc., und schon im dritten Jahre liefern sie Früchte.

Die Pflanzer unterscheiden fünf Varietäten der Vanille. Eine heisst Vanille de cochon, weil sie während des Trocknens einen unangenehmen Geruch verbreitet. Die Erndte beginnt im December, wenn die Frucht gelblichgrün wird. Die Zubereitung für den Handel geschieht auf zweierlei Weise. Nach der einen lässt man die Schoten so lange trocknen, bis sie ihre grüne Farbe verlieren. Mit wollenen Decken überzogene Strohmatten werden auf dem Boden ausgebreitet, und wenn diese gehörig durchwärmt sind, so vertheilt man die Früchte auf denselben und setzt sie der Sonne aus. Nach einiger Zeit werden sie in Decken eingehüllt, in Kästen gelegt, diese mit Tüchern bedeckt, und dann abermals an die offene Luft gebracht. Binnen ohngefähr zwölf Stunden sollen die Früchte eine kaffeebraune Farbe annehmen, widrigenfalls der Process wiederholt werden muss. Nach während zweier Monate fortgesetztem täglichem derartigem Behandeln werden die Schoten in Bündel von 50 Stück gebunden und in Blechkisten verpackt. Man unterscheidet fünf Qualitäten; die beste heisst primiera, ihre Schoten haben 24 Centimeter Länge. Die zweite, kürzer und zwei davon gleich einer der ersten gerechnet, heisst chica prima; die dritte, sacate, und die vierte, vesacate, sind noch kleiner, und erst vier davon entsprechen einer der ersten. Die fünfte endlich, basura, ist sehr klein, unrein, und bildet selbst Bruchstücke.

Die andere Zubereitungsart für den Handel ist folgende. Ohngefähr 12,000 Schoten werden an ihrem unteren Ende, dem Stiele möglichst nahe aneinander gereihet, das Ganze auf einen Augenblick in kochendes Wasser getaucht, dann an die Luft gehängt und der Sonne einige Stunden lang ausgesetzt. Einige wickeln es in wollene Tücher, um ein Schwitzen her-

vorzurufen. Am folgenden Tage bestreicht man die Schoten vermittelst einer Feder oder der Finger dünn mit Oel, und wickelt sie in geöltes Baumwollenzeug, um ein Aufspringen der Schoten zu verhüten; durch diese Behandlung werden die Schoten braun, runzelig, weich und schrumpfen zu einem Viertel ihrer ursprünglichen Grösse zusammen. Zuletzt bestreicht man sie noch einmal, aber nur sehr wenig, mit Oel.

Merkwürdigerweise giebt man sich in Westindien mit der Cultur der Vanille, wo sie auf gar keine Schwierigkeiten stossen würde, nur wenig ab. Aber selbst in Carracas und Guiana, wo die Pflanze reichlich wild wächst, wird sie fast ganz vernachlässigt. Dagegen schenkt man ihr auf der Insel Bourbon grosse Aufmerksamkeit, und zwar mit solchem Erfolge, dass z. B. im Jahre 1871 $17\frac{1}{2}$ Tonnen (à 20 Centner) von Réunion exportirt werden konnten. Bei Lüttich hat man einen kleinen Versuch gemacht, der per Jahr nur 600 Frcs. abwarf. In Paris erreichte eine Vanillepflanze im Jahre 1840 eine Höhe von drei Ellen und trug 117 Schoten, welche binnen zwölf Monaten reif wurden. In England zieht man die Pflanze seit 1759, und in den Gewächshäusern des Gartens zu Kew kann man schöne Exemplare sehen. Die Herren Ewing und C. Bennett ziehen Vanille mit Erfolg zu Osberton, und der Letztere hatte ein Exemplar, an welchem sich gleichzeitig 300 reife Schoten befanden. Nach seiner Erfahrung sagt eine Temperatur von 10° bis 21° C. der Vanillepflanze am besten zu. Er fand sich genöthigt, die Befruchtung künstlich zu bewerkstelligen, da die Narbe durch die Zwischenstellung eines gewissen Organs, welches den Namen *retinaculum* führt, verhindert war, den Pollen von der eigenen Blüthe zu empfangen.

Da die in England gezogenen Vanilleschoten sich durch äusserst feines Aroma auszeichnen, so wäre es wohl möglich hier einen Industriezweig darauf zu gründen. In dieses Land kommen jährlich 5 bis 6 Centner Vanille, deren Preis aber bedeutenden Schwankungen unterliegt, denn das Pfund ist schon auf 125 Schillinge (à $\frac{1}{3}$ Thaler) gestiegen, aber auch schon auf 26 herabgesunken.

Der hauptsächlichste Gebrauch der Vanille beschränkt sich auf das Aromatisiren und Würzen, namentlich der Chokolade. 1 Schote reicht für $1^1/_2$ Pfund gezuckerte Chokolade hin. Die Verwendung in der Heilkunde ist unbedeutend. In Peru wendet man eine Flüssigkeit an, welche Vanille-Balsam genannt wird, und aus den offenen, völlig reifen Schoten quillt. Dass die Schoten sich mit der Zeit mit einem weissen krystallinischen Anfluge überziehen, ist bekannt.

Die Chica-Vanille von Panama kommt von einer andern Orchidee, einer Art der Gattung Sobralia. Der ausgepresste Saft der V. claviculata, welche in den waldigen Bergen Westindiens wächst, wird zur Heilung frischer Wunden angewandt, heisst daher bei den Franzosen auf St. Domingo Wundliane (Liane à blessures). In Yucatan wächst eine Art, die dort zizpic heisst und ein grosser Schmuck der dortigen cenotes oder unterirdischen Wasserhöhlen ist. Diese merkwürdigen Höhlen befinden sich oft ganz und gar unter der Erde, und daher natürlich vegetationslos; häufig jedoch sind sie an der Spitze mehr oder weniger offen, und da entwickelt sich dann ein überraschend schönes und üppiges Pflanzenleben, worunter nebst Farnen auch jene Vanille, deren Schoten zuweilen auf dem Markte zu Valladolid feil geboten werden. *W.*

Ueber metallisches Cerium, Lanthan und Didym.

Von Hillebrand und Norton.*)

Da von diesen drei Metallen bisher kaum mehr als ihre Existenz bekannt war, so haben sich die Verfasser ein Verdienst dadurch erworben, dass sie die ihnen im Heidelberger Laboratorium dargebotene Gelegenheit zur Darstellung derselben und Ermittlung ihrer Eigenschaften benutzten. Die Darstellung geschah mit Hülfe des electrischen Stromes nach

*) Poggend. Annal. der Physik u. Chemie. CLVI. 466. Auszug.

der von Prof. Bunsen angegebenen Methode, und es gelang ihnen dadurch, jene drei Elemente in Mengen bis zu beinahe 50 g. als oftmals mehrere Gramm schwere Kugeln zu gewinnen.

Cerium.

Es hat Farbe und Glanz des Eisens und ist sehr polirfähig; in trockner Luft erhält sich der Glanz ziemlich lange, an feuchter läuft es sehr bald ähnlich wie erhitzter Stahl gelb, blau und grau an. Das durch Umschmelzen erhaltene Metall besitzt die Härte des Kalkspaths (oder, mit Metallen verglichen, die des reinen Silbers) und ist im hohen Grade ductil; es lässt sich zu Platten aushämmern, zu Blech walzen, und in der Wärme zu Draht pressen. Um den letzteren, welchen man leicht zu fusslangen Stücken erhalten kann, herzustellen, sind viel grössere Pressungen erforderlich, als bei dem Magnesium, Calcium, Strontium und Lithium. Der Draht ist so biegsam, dass er sich ohne zu zerbrechen aufwickeln und zu feinen Oehren umbiegen lässt. Das specifische Gewicht ist 6,628 — 6,728. Der Schmelzpunkt liegt in der starken Rothgluht und ist niedriger als der des Silbers, aber erheblich höher als der des Antimons.

Die Entzündungstemperatur des Ceriums in Luft und Sauerstoff liegt viel niedriger als die des Magnesiums. Es genügt, dasselbe mit einer Nadel zu ritzen oder einen Draht mit dem Messer zu schaben, um die abspringenden Metallspäne zu entflammen und als glänzende Funken emporsprühen zu lassen; man kann mit dem Metalle, trotz seiner Ductilität und Weichheit, wie mit einem Feuerstahl, an einem Flintensteine Funken schlagen, die eine Verbrennungserscheinung von prachtvollem Glanze darstellen. Aluminium und Magnesium bringen unter ähnlichen Umständen solche Feuererscheinungen nicht hervor. Ceriumdraht lässt sich an der Flamme entzünden und verbrennt mit noch intensiverem Lichte als Magnesiumdraht.

In Chlorgas verbrennt das auf einem Schiffchen von Kohle erhitzte Metall mit ausgezeichnetem Glanze, in Brom-

dampf schwieriger und weniger lebhaft, und in Joddampf ohne bemerkbare Feuererscheinung, in Schwefeldampf, Phosphordampf und Cyangas treten selbst bei starkem Erhitzen keine Feuererscheinungen ein.

Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur von Cerium nur langsam unter Bildung von Oxydhydrat zersetzt; kalte concentrirte Schwefelsäure und kalte rothe rauchende conc. Salpetersäure greifen es gar nicht an; verdünnte sowie starke Chlorwasserstoffsäure lösen es, die letztere unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff zu Oxydulsalz auf. Phosphorsaure Salze werden dadurch zu Phosphormetallen, schwefelsaure zu Schwefelmetallen reducirt.

Lanthan.

In seinem allgemeinen chemischen Verhalten steht es dem Cerium sehr nahe; gegen Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefeldampf, Phosphordampf und ebenso gegen Wasser, Salzsäure, verdünnte und concentrirte Schwefelsäure, schwefelsaure und phosphorsaure Salze verhält es sich diesem ganz analog; von conc. Salpetersäure aber wird es leicht angegriffen. Es ist an der Luft weniger beständig und läuft selbst in trockner Luft sehr bald stahlblau an, seine Härte ist nur um weniges grösser als die des Ceriums und liegt zwischen der des Kalkspaths und Flussspaths; an Ductilität steht es dem Cerium nach und lässt sich in Temperaturen, die zwischen 20° und seinem Schmelzpunkte liegen, nicht zu Draht pressen, kann aber zu ziemlich dünnen Blechen ausgehämmert werden. Das spec. Gewicht ergab sich zu 6,163. Sein Schmelzpunkt scheint von dem des Ceriums nicht sehr verschieden zu sein. Die Entzündungstemperatur in Luft und Sauerstoff liegt viel höher als die des Ceriums; Späne, welche bei dem Bohren, Feilen, Ritzen, Schaben und Schlagen am Feuerstein erhalten werden, entzünden sich nicht an der Luft von selbst, verbrennen aber in der Flamme mit prachtvoller Lichterscheinung.

Didym.

Es reihet sich dem Lanthan näher als dem Cerium an. Gegen die bei dem Lanthan angeführten Elemente und Ver-

bindungen zeigt es ein demselben durchaus analoges Verhalten, steht ihm auch an Glanz, Ductilität, Politurfähigkeit und Beständigkeit an der Luft nicht nach, an Härte aber ungefähr gleich. Die Farbe ist weniger weiss und zeigt einen unverkennbaren Stich in das Gelbliche, jedoch viel weniger als Wismuth;*) in trockner Luft ist es ebenfalls nicht beständig, an feuchter läuft es anfangs nicht wie Lanthan stahlblau, sondern gelblich an. Ungeschmolzenes Didym ist nur wenig härter als ungeschmolzenes Cerium; erst bei sehr heftiger Ritzung des letztern durch Didym erhält man von selbst sich entzündende Ceriumspäne. Die feinen Späne, welche bei dem Schaben und Ritzen des Metalls abspringen, entzünden sich nicht von selbst, sondern verbrennen erst in die Flamme gebracht, dann aber mit eminenter Lichterscheinung. Von polirten Flächen des Didyms reflectirtes Licht zeigt die Absorptionsstreifen, welche das Oxydul unter denselben Umständen erkennen lässt, nicht. Sein spec. Gewicht ist 6,544.

Diese drei Metalle sind electropositiver als Zink, aber electronegativer als Magnesium.

Mittheilungen aus der Praxis.

Von A. Wentz in Glan-Münchweiler.

I. Ueber Pfefferuntersuchungen.

In letzterer Zeit vielfach mit Untersuchungen von Pfefferproben auf fremdartige Beimischungen beschäftigt, mag folgende kleine Mittheilung beachtungswerth sein.

Am zweckmässigsten verfährt man, ehe man zur mikroskopischen Untersuchung schreitet, dass man einen Theil der Pfefferprobe durch Sieben von dem feinen Staube trennt, und den gröberen zurückgebliebenen Theil mit einer guten Loupe untersucht, was bei einiger Uebung in der Regel zur Erkenntniss des Fälschungsmittels führt, da der Pfeffer meistens in

*) Wenn dieser Vergleich mit dem Wismuth richtig ist, so müsste der Stich nicht als gelblicher, sondern als röthlicher bezeichnet werden. *W.*

einer grob gemahlenen Form in den Handel gebracht wird. Als Zusatzmittel fand ich bei weissem Pfeffer Reis, Wälschkorn und Bohnentheile, letztere auch an den Schalenresten leicht erkennbar, bei schwarzem Pfeffer, Bohnen, Reis, Wälschkorn, Erbsen, Holz und schalenartige Theile derselben, auf letztere Art des Betruges wurde ich erst bei längerem Betrachten mit der Loupe aufmerksam. Alle diese verschiedenartigen Beimischungen können, die meisten leicht, einige nur schwer mit einer Pincette unter Beihilfe einer Loupe ausgelesen und dem Gutachten als fernerer Beleg beigefügt werden.

Für die mikroskopische Untersuchung wurde ein Theil der ganzen Probe sehr fein gepulvert; im Minimum auf ein Objectglas gebracht, nach Aufsetzen des Deckelgläschen, Zufügen eines Tropfen destillirten Wassers, leichtes Aufdrücken zur Entfernung der Luftbläschen, bei einer 480 fachen Vergrösserung untersucht. Bei dieser Vergrösserung erscheinen die runden Pfefferstärkekörperchen in der Grösse eines Stecknadelkopfes und unterscheiden sich sehr scharf von denen der Getreidearten, Leguminosen durch ihre Grösse und vielseitige Gestalt. — Doch ist absolut erforderlich, sich vorher mit der Form der verschiedenen Stärkmehlkörperchen durch eigene dazu präparirte Proben bekannt zu machen, wozu die trefflichen Abbildungen von Dr. Hager in seinem Werkchen „Das Mikroskop", sowie die sehr guten Objecte von C. Rodig aus Hamburg als Unterstützung dienen können. Auch die genauen Aschenbestimmungen, wenn man sich dieser Mühe unterziehen will, gewähren gute Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Reinheit des Pfeffers, die nach meinen Bestimmungen auf die bei 100° getrocknete reine Waare zwischen 4,1 — 4,94 wechseln.

Sehr anzurathen ist ferner, sich immer zwei versiegelte nicht zu kleine Proben eines jeden Pfeffers von der Polizei geben zu lassen, von denen man die eine Probe zur Untersuchung verwendet, die andere deponirt, damit man bei allfallsiger Berufung auf die Richtigkeit der Untersuchungsresultate sich stützen kann.

II. Spiritus et Tinctura Formicarum.

Jeden Sommer mit der Destillation grösserer Portionen Ameisenspiritus beschäftigt, fand ich, dass es vortheilhaft ist, ehe man zur Destillation schreitet, den Ansatz in einer Schraubenpresse stark auszupressen und bei raschem Feuer zu destilliren, dadurch gewinnt man ein an Ameisensäure reicheres Destillat.

30,0 Spiritus erforderten nach Zusatz von Lackmus 13,1 halb normal Ammoniak, einem Gehalte von 1 % Ameisensäure in 100 entsprechend.

Bei 30,0 Tinctura Formicarum, mit Hilfe von empfindlichen Lackmuspapier bestimmt, waren 29,9 halb normal Ammoniak zur Neutralisation erforderlich, einem Gehalte von 2,28 % Ameisensäure in 100 Theilen entsprechend, mithin ist die Tinctur das wirksamste Präparat. —

B. Monatsbericht.

Neue Spectrallinien des Calcium.

In einem Brief von Lockyer an Dumas schreibt derselbe: Ich bin ziemlich vorgerückt in der Anfertigung einer Karte des Sonnenspectrums, welche den vierfachen Massstab derjenigen von Angström haben soll, und habe ich dabei mit jener Region angefangen, von welcher kürzlich Cornu eine so schöne Karte veröffentlicht hat.

Mein System besteht darin, die Elemente des Sonnenkörpers dadurch zu bestimmen, dass ich auf ein- und dieselbe Platte das Sonnenspectrum und das Spectrum verschiedener chemischer Grundstoffe photographire. Ich habe dieses schon mit einer grossen Zahl von Elementen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Auf einen eigenthümlichen, dabei hervorgetretenen Umstand möchte ich hiermit Ihre Aufmerksamkeit lenken. Wenn man z. B. Chlorcalcium nur in geringem Grade dissociirt, so erhält man die blaue Calciumlinie und ausserdem ein beinahe vollständiges Spectrum unzersetzten Calciums. In dem Maasse, als die Dissociation des

Chlorürs fortschreitet, wird die Linie im Blau, welche die ächte Calciumlinie ist, immer glänzender, während das Spectrum des Chlorcalciums allmälig verschwindet: so gestalten sich die Resultate bei relativ niederer Temperatur. Wenden wir einen elektrischen Lichtbogen an, so erhalten wir jene Linie im Blau ausserordentlich entwickelt und zu gleicher Zeit im Violett zwei neue Linien, welche die Lage der zwei Linien H im Sonnenspectrum haben. Bemerkenswerth erscheint, dass unter diesen Umständen die Linie im Blau viel dicker und glänzender ist, als die zwei Linien im Violett, wenn wir z. B. den elektrischen Bogen zwischen den Polenden einer Grove'schen Batterie von 30 Elementen anwenden, während umgekehrt im Sonnenspectrum die blaue Linie nur schwach erscheint, dagegen die beiden violetten Linien die breitesten des ganzen Sonnenspectrums sind. Man kann somit annehmen, dass zwischen der von uns mit Hülfe der elektrischen Batterie hervorgebrachten Temperatur und jener des Sonnenkörpers in Bezug auf das Calciumspectrum genau derselbe Unterschied im Effect bestehe, wie zwischen den verschiedenen Temperaturen, welche wir zur Erzeugung eines Chlorcalciumspectrums hervorbringen und benutzen können.

Um die Richtigkeit dieses Gedankens zu erproben, habe ich kürzlich eine Reihe von Versuchen mit dem Calcium angestellt, indem ich zunächst eine kleine Leydner Flasche und eine kleine Inductionsrolle, dann eine grosse Flasche und grosse Rolle anwendete und die Resultate photographirte. Im ersten Falle konnte ich ein Bild erhalten, welches nur die blaue Linie ohne jede Spur der violetten Linien zeigte, im zweiten dagegen ein solches, welches nur die beiden violetten Linien enthielt ohne eine Spur der blauen, und endlich gelang es, die Grösse der Leydner Flasche so zu wählen, dass die aufgenommene Photographie des Spectrums die grösste Uebereinstimmung mit dem Absorptionsspectrum des Calciums in der Sonne darbot.

Diese Erscheinungen stimmen so vollständig mit denjenigen bei Dissociation eines Calciumsalzes überein, dass ich mich fragen musste, ob wir nicht hier eine Dissociation des Calciums selbst vor uns haben. Natürlich wird es sich nicht feststellen lassen, ob es sich nur um ein einfacheres Molecül des Calcium handelt, oder ob das letztere selbst so zu sagen eine Verbindung zweier verschiedener Unterelemente sei. Vielleicht ist ein Versuch zur Lösung dieser Frage auf dem Wege zu unternehmen, dass man die Calciumlinien H^1 und H^2 in den Spectren verschiedener Sterne photographirt. Stellt

es sich dabei heraus, dass diese Linien stets dieselbe relative Helligkeit und Breite besitzen, so spricht eine grosse Wahrscheinlichkeit für die Versetzung des Calciums oder, mit anderen Worten, es wäre festgestellt, dass wir ein Linienspectrum als ein Spectrum zu betrachten haben, welches durch verschiedene Ordnungen molecularer Gruppirung hervorgerufen wird. Würden wir dagegen finden, dass Intensität und Breite der mehrerwähnten Linien wechseln, so wäre eine Erklärung der Erscheinung schwer ohne die Annahme, dass das Calcium, anstatt ein Element zu sein, vielmehr aus zwei Stoffen zusammengesetzt ist.

Ich muss hinzufügen, dass Professor Stokes, obgleich er hierin eine sehr bequeme Methode zur Bestimmung der auf der Sonne herrschenden Dissociationskraft erkennt, insofern wir deren Verhältniss aus der Oberflächengrösse des Beleges der Leydner Flasche berechnen können, doch den Beweis einer Dissociation des Calciums nicht für vollständig erbracht hält; er betrachtet es als möglich, dass mit steigender Temperatur die am stärksten brechbaren Linien auf Kosten der weniger brechbaren glänzender werden, so dass wir mit stufenweise abnehmender Menge die beschriebenen Resultate erhalten können. Ich habe ihn jedoch darauf aufmerksam gemacht, dass in anderen Fällen sich ein solches Gesetz nicht bemerklich macht. So giebt uns z. B. beim Wasserstoff eine Steigerung der Temperatur eine grössere Intensität der rothen Wasserstofflinie C, und in dem Falle des Natriums bei Sonnentemperatur wissen wir ja, dass die Absorption der gelben Natriumlinie intensiver ist, als diejenige der anderen.

Durch diese Versuche werden so viele interessante Fragen aufgeworfen, dass ich mich bald in der Lage zu befinden hoffe, gegenwärtige Mittheilung fortzusetzen und zu ergänzen. Eine werthvolle Unterstützung bei der Fortsetzung dieser Arbeit würde mir die Meinungsäusserung der französischen Gelehrten gewähren. Ich hoffe Ihnen bald einige Photographien meines neuen Normalspectrums senden zu können. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tom. VII. pag. 569.*). Dr. *G. V.*

Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod.

F. A. Flückiger theilt, bezugnehmend auf eine Arbeit Schwarzenbachs (Ber. chem. G. VIII, 1231), mit, dass die Einwirkung von Jod auf weissen Präcipitat ganz ohne

Vermittelung einer Flüssigkeit vor sich gehen kann. Mischt man z. B. 3 At. Präcipitat und 4 At. Jod zusammen, so tritt zunächst keine Veränderung ein, verpufft aber nach kurzer Zeit. Wahrscheinlich beruht diese Verpuffung auf der Bildung und dem Zerfalle von Jodstickstoff oder Jodamin. Mischt man Präcipitat und Jod in obigen Verhältnissen und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt sofort die Zersetzung und verräth sich durch fortwährendes Knistern, welches stundenlang andauert. Giebt man das Gemenge in ein kleines Kölbchen und setzt eine Gasentwicklungsröhre auf, so lassen sich in einem halben Tage leicht 40 C.C. Stickstoff sammeln, jeder schwachen, knisternden Explosion entsprechen einige Blasen Stickstoff. Die übrigen Zersetzungsproducte sind Salmiak, Ammoniak, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid:

$$9\,NH^2HgCl + 12\,J = 4\,N + 3\,NH^4Cl + 2\,NH^3 + 3\,HgCl^2 + 6\,HgJ^2.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1619.*). *C. J.*

Galvanischer Ueberzug aus Wismuth und Antimon.

Nach A. Bertrand gelingt der bisher noch nicht recht geglückt gewesene galvanische Niederschlag von Wismuth oder Antimon auf Kupfer oder Messing unter Benutzung schon eines Bunsen'schen Elements leicht und sicher, wenn man die in schwach mit Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser ohne Zersetzung leichtlöslichen Doppelsalze benutzt, welche Chlorwismuth und Chlorantimon mit Chlorammonium bilden. Das Bad muss bei gewöhnlicher Temperatur, nicht erwärmt, benutzt werden. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII, pag. 103. Août 1875.*). Dr. *G. V.*

Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür

berichtet E. Frh. von Bibra. Er fand die von allen Chemikern gemachte Erfahrung bestätigt, dass nemlich unter Kupferchlorid und eben so unter Eisenchlorid die Schwärzung nicht eintritt. Ebenso verhindert eine geringe, dem AgCl zugesetzte Menge von Calomel, die Schwärzung vollständig. Weisses AgCl, bei vollkommenem Lichtabschlusse unter $H^2\Theta$ erwärmt bis zu 20—22° und endlich auf 75°, färbte sich bei

achttägiger Behandlung nicht im mindesten dunkler. Vollständig gleich war das Verhalten des AgCl, ob es nun mit überschüssigem Silbersalze oder mit überschüssigem Chlormetalle dargestellt war. Bezüglich der Erscheinungen, die beim Belichten des Chlorsilbers unter Wasser vorkommen, stimmen alle Chemiker darin überein, dass Chlor frei wird, während sich das Chlorsilber schwärzt.

Verfasser prüfte ferner die Angabe Cavallier's, dass überschüssiges Chlorgas durch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung geleitet, schwarzes Chlorsilber gebe. Ein Strom gut getrockneten Chlors wurde bei Lichtabschluss durch eine ammoniakalische AgCl Lösung geleitet. Die Flüssigkeit trübte sich nach längerer Zeit, und endlich setzte sich ein schwarzer Niederschlag ab; derselbe wurde abfiltrirt und über Chlorcalcium getrocknet. Ein Theil des Niederschlags löste sich in Salpetersäure, und der Rückstand war rein weisses Chlorsilber. Eine zweite Probe wurde zuerst mit Ammoniak behandelt und 84 % AgCl ausgezogen, während der nun schwarze Rückstand in HNO^3 völlig löslich war. Bibra zieht aus diesem Verhalten den Schluss, dass der Körper, welchen man nach Cavallier's Methode erhält, geschwärztes Chlorsilber nicht ist, sondern wirklich Silberchlorür, indessen bei verschiedenen Versuchen gemengt mit verschiedenen Mengen noch unzersetzten Chlorsilbers.

Nach Wetzlar wird Silberchlorür gebildet, wenn man Kupfer- oder Eisenchlorid auf Blattsilber einwirken lässt. Verfasser stellte diesen Versuch auf folgende Weise an. Gewogene Mengen Blattsilber wurden mit überschüssiger Kupferchlorid- resp. Eisenchloridlösung unter stetem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur 5 Minuten lang behandelt, rasch abfiltrirt, abgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur der Chloride mehr zeigte, und über Chlorcalcium getrocknet. Bei beiden Präparaten wurde durch kalte HNO^3 nichts gelöst, mithin war keine Spur von Silberchlorür vorhanden; Ammoniak aber löste rasch und reichlich Chlorsilber, während der Rückstand aus Silberblättchen bestand, die sich leicht in HNO^3 lösten. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 39.*).

C. J.

Bereitung von Arsenjodid.

Dieselbe besteht nach Babcock in der Auflösung von arseniger Säure in Jodwasserstoffsäure und Abdampfen zur Trockne. Das Product bildet orangerothe Krystallschuppen,

die in Wasser völlig löslich sind und nicht, wie das durch directe Verbindung von Jod und Arsenik dargestellte Jodid häufig thut, einen gelblichweissen Rückstand lassen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 281. Novbr. 75. p. 383.*). *Wp.*

Zur Kenntniss der Arsenverbindungen.

Durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphortrichlorid, sowie von H^3P auf $AsCl^3$ erhielt J. V. Janovsky eine Verbindung, deren empirische Formel durch (PAs)n ausgedrückt werden kann. Ihr Moleculargewicht konnte bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden, doch ist wahrscheinlich n = 1. Bei Gegenwart von Wasser erhält man ein Oxyd von der constanten Zusammensetzung $As^3 P^2 O^2$. Durch Behandeln von PAs mit Chlor oder Brom erhielt Verfasser Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid resp. die Tribromide. Ein Versuch, durch Einwirkung von $H^3 As$ auf PCl^5 das Arsenpentachlorid darzustellen, lieferte nicht das gewünschte Resultat; das PCl^5 schmilzt, verwandelt sich in PCl^3, während HCl entweicht und eine braunschwarze Substanz ausgeschieden wird, welche sich als fester Arsenwasserstoff erwies. Herr Janovsky wird auch die Sättigung des Arsenatoms mit Titan, Bor, Wismuth, Silicium, Zinn sowie mit organischen Resten in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen und hofft, demnächst hierüber berichten zu können. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1636.*). *C. J.*

Ein Löthrohrgebläse einfachster Art

hat J. Landauer construirt. Der Apparat besteht aus 2 geräumigen Flaschen, welche durch einen Kautschukschlauch mit einander communiciren. Eine derselben wird mit Wasser gefüllt und auf einen erhöhten Platz gestellt, während die andere mit einem Kautschukpfropfen verschlossen wird, welcher ein mit einem Standlöthrohr in Verbindung stehendes Gasleitungsrohr umschliesst. Indem das Wasser aus der oberen Flasche in die untere tritt, wird die in der letzteren befindliche Luft comprimirt und dadurch ein für Löthrohrzwecke vollkommen ausreichender Luftstrom erzeugt. Nimmt man Flaschen von 4 Liter Inhalt, so erhält man bei Anwendung eines Löthrohres mit einer Ausströmungsöffnung von

0,4 m.m. einen constanten Luftstrom von 10 Minuten Dauer. Es liegt auf der Hand, dass man durch Schraubenquetschhähne sowohl den Wasserzufluss wie den Luftstrom nach Belieben reguliren kann. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1476.*). *C. J.*

Vanadin im Uranit.

Carrington Bolton nahm, als er reines salpeters. Uranoxyd darstellen wollte, die characteristischen Färbungen wahr, welche der Vanadinsäure eigen sind.

Gelöstes Vanadin ist bekanntlich neben Uransalzen schwer nachzuweisen, indem die Reactionen der letzteren, die des ersteren maskiren. Verf. giebt an, wann die Vanadinsäure neben Uransalze erkannt und gewonnen und wie Uransalze rein dargestellt werden. Das Rohmaterial war Uranammoniak aus Deutschland bezogen, wahrscheinlich böhmischen Ursprungs. Es war arsenhaltig. Um das Arsen zu entfernen, musste in heisser verdünnter HCl gelöst und die durch Wasserdämpfe heiss gehaltene Lösung durch SH gefällt werden. Der bräunliche Niederschlag enthielt, neben Schwefelarsen, die schon von Berzelius erwähnte Schwefelverbindung von Uranschwefelarsen. Mit kohlens. Ammoniak behandelt löst sich $As\,S^3$ auf und letztere Verbindung bleibt als ein gelblich braunes schmelzbares Pulver zurück. Die vom Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wird gekocht und mit NO^5 oxydirt. Uebersch. Ammoniak fällt gelbes Uranammonium, welches gewaschen und mit kohlens. Ammoniak wieder gelöst wird. Das lebhaft zu kochende Filtrat wird jetzt Uranoxyd ausscheiden. Der Niederschlag, welcher zuletzt entsteht, giebt mit conc. HCl eine starkrothe Färbung, welche sofort wieder verschwindet und durch gebildete Vanadinsäure hervorgerufen wurde. Offenbar war das Uranoxyd mit vanadinsaurem Uranoxyd gemischt. Dieser zuletzt entstandene Niederschlag wird stark erhitzt, das grüne Uranoxyduloxyd mit verd. HCl behandelt, und gut ausgewaschen. Die salzsaure Lösung war frei von Uran und enthielt Vanadinoxyd. Das grüne Uranoxyd in NO^5 gelöst, wurde durch sorgfältiges Auskrystallisiren als salpeters. Uranoxyd erhalten. Die Mutterlauge war orangeroth gefärbt, indem sich vanadinsaures Uranoxyd aus der salpetersauren Lösung als ein hellgelbes Pulver ausgeschieden hatte. Abfiltrirt kann dasselbe durch Schmelzen mit kohlens.-, salpeters. Natron etc. auf gewöhnliche Weise, freie Vanadinsäure geben.

Uranit von Colorado war frei von Vanadin, Joachimsthaler dahingegen enthält Vanadin. (*The american Chemist. No. 10. p. 363.*). *Bl.*

Chalcophanit, eine neue Mineralspecies.

Die Passaic Zinc Co. fand nach Moore in ihren Galmeiwerken bei Stirling Hill, Ogdensburg N. J. eine Ablagerung über dem Galmeierz, welche mehr oder weniger die Zersetzungsproducte des Franklinits und anderer mangan- und zinkhaltiger Mineralien einschliesst. Offenbar sind sie die Ueberreste benachbarter Franklinit-, Willemit- und Zinkerzlager.

Das Material ist durchaus rissig und hat hohle Räume, welche bis zu einer grossen Ausdehnung mit einem krystallisirten Mineral ausgefüllt sind, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung abweichend von den bis hierher dort gefundenen Mineralien waren.

Das Mineral kommt in 2 Zuständen in den Drusen vor. Entweder sind es schöne, glänzende wenn auch sehr kleine Krystalle, welche sich dann wieder blätterartig vereinigen und die Wände der hohlen Räume überziehen, oder es sind Tropfsteine oder federartige Krystalle.

Ausgesuchte Krystalle sind rhombisch, haben eine Härte von 2,5, ein spec. Gew. von 3,907 und Metallglanz. Die Farbe ist blau bis eisenschwarz. Vor dem Löthrohr geht die blassgelbe Bronzefarbe in Kupferroth über, färbt sich bei anhaltendem Erhitzen noch dunkler und zeigt an den dünnen Kanten Schmelzspuren.

Nach den gemachten Analysen würde nach der allgemeinen Formel $RO, RO^2 + H^2O$ nachstehender Ausdruck die Zusammensetzung dieses Minerals sein:

$$(^1/_4\,MnO,\ ^3/_4\,ZnO)\,2\,MnO^2 + 2\,H^2O.$$

Besitzt dahingegen eines der Molecüle Wasser einen basischen Character, so könnte die Formel auch folgendermassen geschrieben werden:

$$(^1/_4\,MnO,\ ^3/_4\,ZnO)\,MnO^2,\ H^2O,\ MnO + Aq.$$

nach der Grundformel $R^2O^3, R^2O^3 + Aq.$ (*The american Chemist. No. 61. July 1875. p. 1.*). *Bl.*

Ueber den Probirstein.

Ueber die Geschichte, die Eigenschaften, Bestandtheile und wahrscheinliche Entstehungsweise des Probirsteins hat E. Dumas eine hübsche Monographie geschrieben, der nachfolgende Angaben entnommen sind.

Seit sehr langer Zeit schon ist der zur annähernden Prüfung der Goldlegirungen auf ihren Feingehalt dienende Stein Gegenstand der Aufmerksamkeit und der Forschung für Geologen, Mineralogen, Chemiker und Industrielle gewesen. Theophrast erwähnt seiner schon 350 v. Christus, Plinius in seiner Abhandlung: De coticulis aurariis, erwähnt dessen merkwürdige Eigenschaften, und Agricola in seiner Schrift: De Re metallica beschreibt ihn sehr eingehend. So lange man sich auf Beobachtung und Vergleichung der Farbe des Goldstrichs ohne Betupfen mit Säuren beschränkte, erfüllte jeder schwarze, harte, feinkörnige und dabei etwas rauhe Stein den Zweck, auch wenn er stark kalkhaltig war. Heute aber verlangen wir ausserdem, dass er von kaltem Königswasser nicht angegriffen werde, so dass die Zahl der brauchbaren Probirsteine sehr beschränkt ist. Vauquelin war der Erste, welcher darauf aufmerksam machte, dass der richtige Probirstein vor dem Löthrohr nicht zu einer schwarzen Perle schmelzen darf, sondern eine schwammige, weissliche, das Glas ritzende Schlacke von reiner Kieselsäure geben muss. Er wies ferner nach, dass der echte Probirstein neben 85 % Kieselsäure noch Thonerde, Kalk, Eisen, Schwefel und Kohle enthält, äusserte sich aber nicht weiter über seine Natur. Heute erkennen wir in den genannten Bestandtheilen die Elemente der Holzasche neben etwas freiem Kohlenstoff und Kieselsäure als Hauptmasse. Berücksichtigen wir gleichzeitig die Resultate der mikroskopischen Untersuchung, welche Spuren von Holzstructur erkennen lässt, so stehen wir nicht mehr an, den echten Probirstein für ein fossiles Holz zu erklären, welches verkieselt erscheint und noch etwas Kohle umschliesst. In der That hat man in den Alpen Probirsteine gefunden, welche sogar die äussere Form von Stämmen oder Aesten conservirt hatten. Die genaue chemische Analyse hat folgendes Ergebniss geliefert:

Kieselsäure	84,40
Thonerde	5,25
Eisenoxyd	1,15
	90,80

	Uebertrag:	90,80
Kalk		0,43
Magnesia		0,13
Kali		0,69
Natron		1,70
Lithion		Spuren
Phosphorsäure		0,05
Schwefel		0,60
Wasser		0,70
Organische Stoffe	Stickstoff	0,19
	Wasserstoff	0,09
	Kohlenstoff	4,37
Verlust		0,25
		100,00.

Das Ergebniss der von Dr. Renault ausgeführten mikroskopischen Untersuchung dieses von den Mineralogen zum Kieselschiefer gerechneten Steins geben wir mit dessen eigenen Worten wieder:

Ligni strata concentrica conspicua, infra lineam lata; radii medullaris homomorphi prolixii conferti, simplices ex una serie cellularum parenchymatosarum formati, una vel usque ad viginti cellulas series composita cellulae magis radiatim quam in altitudine elongatae. Vasa porosa simplicia, angusta, vacua, lumine elliptico, septis seclariformibus distantibus obliquis continua, subaequalia, numerosa, satis regulariter sparsa, non fasciculatim disposita. Cellulae ligni prosenchymatosae porosae, nonnunquam lineis spiralibus decussatis notatae.

Renault erklärt das so untersuchte Stück für herrührend von einer dicotyledonischen Pflanze, der Gattung Rosthornia Ung. nahe verwandt, aber doch eine besondere Gattung bildend.

Schliesslich noch die in verschiedenen Sprachen dem Probirstein gegebenen Namen: französisch: pierre di touche; englisch: touchstone; spanisch: piedra de toque; portugiesisch: piedra de tocar; italienisch: pietra de paragone; dänisch: praver steen; holländisch: toe steen; polnisch: prok-ny-kamden; schwedisch: probersten. (*Annales d. Chemie et de Physique. 5. Série. Tome VI. Oct. 1875. pag. 263.*).

Dr. *G. V.*

Petroleum in der Lüneburger Heide.

In der Lüneburger Heide will ein Unternehmer aus Bremen bei dem Dorfe Oberg die Petroleumindustrie betreiben. Die Petroleumquellen sollen 700 bis 800 Fuss tief liegen und hat man bei Edemissen und Oedessen durch Herstellung einfacher schachtartiger Gruben bereits Petroleum gewonnen. In Klein-Eidessen ist der Sand so petroleumhaltig, dass man in dem Wasser, welches in die Fussspuren dringt, Petroleum findet. Beim Dorfe Wietze, dem nördlichen Theile des Petroleumgebiets, findet sich das Petroleum in einem grossen Sandlager von etwa 1000 Meter Länge, 600 Meter Breite und 75 Meter Tiefe, was 45 Millionen Cub.-Meter entspricht. Die obersten Erdschichten enthalten etwa 10 % Petroleum. Der Besitzer dieser Strecke, auf welcher bis 125 Fuss gebohrt wurde, hat das Bohrloch offen gehalten und gewinnt auf eine sehr primitive Weise, durch einfaches Auswaschen des Sandes, Petroleum. (*Schles. Landw. Zeitung. Zeitschr. des landw. Cent.-Ver. d. Prov. Sachsen 1875. p. 196.*).

C. Sch.

Künstliche Darstellung von Monazit und Xenotim.

Ist überhaupt eine gelungene künstliche Herstellung eines Minerals ein seltener Fall, so scheint solche doppelt interessant, wenn es sich um so seltene Species handelt wie die obengenannten.

Radominski benutzte zur Erreichung dieses Zieles die durch Sainte-Claire Deville bekannt gewordene Eigenschaft der Phosphate, sich in den entsprechenden Chloriden beim Schmelzen aufzulösen und sich beim Erkalten in Krystallen wieder daraus abzuscheiden. So erhielt er durch Schmelzen der Phosphate von Cer, Lanthan und Didym mit den Chloriden der gleichen Metalle lange honiggelbe glänzende Nadeln von Monazit, welche mit der unter dem Namen Turnerit bekannten Varietät des natürlichen Monazit die grösste Aehnlichkeit besassen.

In ganz entsprechender Weise gelang durch Schmelzen von phosphorsaurer Yttererde mit Chloryttrium und langsames Erkaltenlassen die Herstellung von Xenotim in kleinen prismatischen Nadeln von lebhaftem Glanze. Zu bemerken ist, dass bei diesen Operationen die Platintiegel sehr stark angegriffen wurden. (*Bulletin de la Soc. Chimique de Paris. Nouv. Série. Tom. XXIII. 1875. pag. 175.*). Dr. *G. V.*

Verbindung von Sauerstoff mit Platin und Zinn.

Durch Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit einer solchen von Platinchlorid, sowie durch Einlegen von Zinnstücken in Platinchloridlösung erhielten Delachanal und Mermet braune Niederschläge, welche unter dem Mikroskop als amorphe, durchscheinende und gelbliche Körner erscheinen, beim Glühen durch Abgabe von Sauerstoff an Gewicht verlieren und Glasflüsse, worin sie sich lösen, grau färben. Nach der ersten Bereitungsweise enthält der Körper 28 % O, 60 % Sn und 12 % Pt, nach der zweiten dargestellt giebt er die Zahlen 28, 55 und 17.). (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 346.*). Dr. *G. V.*

Ueber die Natur und Entstehungsart der Meteorite.

Dr. Mohr fand in allen von ihm untersuchten Meteoriten — sehr verschiedenen Herkommens —, übereinstimmend mit den früher von O. Buchner gewonnenen Resultaten kleine Mengen Wasser, die den Silicaten der Meteorite zuzuschreiben sind. Die Silicate verlieren durch Schmelzen an spec. Gewicht, das Meteoreisen enthält selbst bei Gegenwart von Graphit keinen chemisch gebundenen Kohlenstoff oder organische Verbindungen (Kohlenwasserstoffe). Schwefeleisen und Schreibserit (Phosphor-Nickel-Eisenverbindung) sind als wirkliche mineralische Individuen in den Meteoriten enthalten. Die Widmannstättenschen Figuren, grade, sich unter 60° schneidende Linien, die durch verdünnte Salpetersäure auf polirten Meteoreisenflächen entstehen, beweisen die ruhige Krystallisation.

Diese Befunde hauptsächlich und andere wohlverbürgte Thatsachen physicalischer und astronomischer Art sind geeignet, die Hypothese von der chemischen Identität der planetarischen Körper unseres Sonnensystems wesentlich zu stützen und zu erweitern. Wenn Schlüsse aus Analogie unter Umständen absolut bindend sind, so dürfte kaum mehr bezweifelt werden, dass nicht allein die terrestrischen Elemente die Masse der anderen Planeten bilden, sondern dass auch Luft und Wasser, organisches Leben — früher und vielleicht noch jetzt — auf ihnen, je nach Massgabe der besonderen Dichtigkeits- und Attractionsverhältnisse vorhanden sei. Selbst auf dem Monde ist die Gegenwart von Luft und Wasser nicht ausgeschlossen und auch das Material der Kometen scheint terrestrischer Natur zu sein.

Schliesslich wendet sich der Verfasser gegen die von J. R. Meyer zuerst aufgestellte, auch von andern, wie Helmholtz, adoptirte Ansicht, dass der durch Ausstrahlung veranlasste Wärmeverlust der Sonne nur — und also nur für eine begrenzte Zeit — durch hineinstürzende Meteorite ausgeglichen werde. Er nimmt dagegen an, dass das Princip der Erhaltung der Kraft, vermöge der Compensation der unendlich vielen Weltkörper, in der unendlichen Zeit, dem unendlichen Raume, allein hinreiche, die Sonne warm und leuchtend zu erhalten.

Wir sind nicht geneigt dem Verfasser in das Gebiet kosmischer Conjecturen zu folgen, deren wir ausser der von ihm bekämpften — welche eine endliche Veränderung unseres Sonnensystems mit Gewissheit in Aussicht stellt — und ausser der von ihm vertretenen, welche jeder aus eigner Anlage hervorgehenden Veränderung eben so sicher widerspricht — noch leichtlich mehrere erleben dürften. (*Ann. Chem. Ph. 179, 3. 257.*). *C. E.*

Die syrischen Schwämme.

Die Acclimatisations-Gesellschaft in Paris hat den Plan gefasst, die berühmten syrischen Schwämme in den Gewässern von Süd-Frankreich zu cultiviren. Diese Schwämme sind sehr werthvoll, gehen aber, wie manches andere Gechenk des Meeres, durch übermässige Fischerei ihrem Ende entgegen.

Die Schwammgegend von Syrien erstreckt sich längst der Küste vom Berg Carmel im Süden bis Alexandrette im Norden, die Mittelpunkte der Production sind die Städte an der Küste des Libanon. Nach dem letzten Bericht des englischen Vice-Consuls in Beyrut sind mehr als 300 Boote bei der Schwammfischerei beschäftigt, die jährliche, doch im Abnehmen begriffene Ausbeute ist 100,000 bis 125,000 Dollar. Die meisten Boote sind gewöhnliche Fischerboote, 6 bis 10 Meter lang, zu drei Viertel verdeckt, mit einem Mast und einem Raasegel. Die Bemannung besteht aus 4 bis 5 Mann, von denen einer das Segel besorgt, die andern tauchen.

In frühern Jahren war die Küste viel von griechischen Tauchern aus den Inseln des Archipelagus besucht, jetzt kommen jährlich 5 bis 6 Boote, da die Syrer in ihrer Geschicklichkeit keine Concurrenz aufkommen lassen.

Das Tauchen wird von früher Jugend bis zum 40. Jahre getrieben, wonach dann nur noch wenig ältere Taucher brauchbar sind. Die Tiefe, in welche die Taucher hinabsteigen, variirt von 8 bis 58 Meter; die Zeit, die sie unter Wasser zubringen, hängt von natürlicher Anlage, Alter und Uebung ab: 60 Secunden wurden als gute Leistung betrachtet, in seltenen Fällen kommen 80 Secunden vor. Der syrische Taucher lässt sich von einem grossen Steine in die Tiefe ziehen, in die Höhe gezogen wird er von einem Kameraden. Auf dem Grunde hält er sich mit einer Hand an der Leine, mit der andern pflückt er die Schwämme, die er in ein umgebundenes Netz steckt. Kein Messer oder sonstiges Instrument gebraucht er dabei, noch zieht er, wie die Griechen, eine Taucherkleidung an, da hieraus Lähmung der Beine entstehen soll. Jährlich kommen einige Unglücksfälle vor, indem die Geübten und Kühnen, um mehr sammeln zu können, die Leine loslassen, diese nicht mehr finden und ohne Hilfe nicht aufsteigen können. Bisweilen verwundet sich der Taucher an scharfen Felsen oder geräth in grossen Tiefen durch Verwirrung seiner Leine in Gefahr.

Obgleich die Schwämme in Grösse und Qualität sehr verschieden sind, theilt man sie im Allgemeinen in drei Klassen: 1) Feine weisse, glockenförmige Schwämme: Toilettenschwämme; 2) grosse röthliche: Badeschwämme; 3) grobe rothe zum Hausgebrauch, wie Wagenwaschen u. s. w. Zwei Drittel der Ernte an der syrischen Küste werden von einheimischen Kaufleuten zum Export angekauft, das letzte Drittel kaufen französiche Agenten an Ort und Stelle. Den grössten Theil der feinen Schwämme nimmt Frankreich in Anspruch. Ein Zehntel des Preises, den die Finder erhalten, fällt an den Staat.

Möglicherweise können diese kostbaren Schwämme auch in den südlichen Gewässern von Amerika cultivirt werden. Der Versuch könnte immerhin gemacht werden. (*Scientif. Amer. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 272 seq.*). *R.*

Alkaloïd in Jaborandi.

Dasselbe kommt nach Gerard sowohl in der Rinde wie in den Blättern der Pilocarpus Jaborandi vor. Man bereitet daraus mit 50 procentigem Spiritus ein weiches Extract, das wiederum mit Wasser extrahirt wird. Die wässrige

Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, bei dessen Verdunstung das Alkaloïd zurückbleibt. Es giebt mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wenn auch nicht ohne einige Schwierigkeit, neutrale krystallisirbare Salze. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 253 u. 258. Mai u. June 1875. p. 865 u. 965. Vergl. Bd. 207. S. 278.*). *Wp.*

Elemiharz.

Baup hat zwei in Wasser lösliche Stoffe aus dem Elemiharz dargestellt und sie Bryoidin und Breidin genannt. Das Bryoidin hat einen schwach bitteren und stechenden Geschmack. Seine seidenartigen Krystalle sublimiren sich moosartig. Es schmilzt bei 135° und löst sich bei 10° in 350 Theilen, bei 80° in 200 Theilen Wasser auf, und ist die Lösung neutral. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und in Essigsäure ist es viel löslicher. Concentr. Schwefelsäure färbt es roth.

Die Eigenschaften des Breidins sind wenig von denen des Bryodins verschieden. Die Formel des Bryodins wurde $C^{20} H^{38} O^3$ gefunden, könnte demnach ein Hydrat des flüchtigen Elemiöles $= 2(C^{10} H^{16} + 3 H^2 O)$ sein. —

Als Verf. Elemiharz in 90—95° Alkohol heiss auflöste, schied sich nach dem Erkalten ein farbloses krystallinisches Harz ab, welches mit schwächerem Alkohol abgewaschen und Amyrin genannt wurde. Demnach enthielt das Elemi: Aeth. Elemiöl $= C^{10} H^{16}$; Amyrin $= 2(C^{10} H^{16}) + H^2 O$; Amorphes Harz $2(C^{10} H^{16}) + 2 H^2 O$; Bryoidin $= 2(C^{10} H^{16}) + 3 H^2 O$. (*Répert. de Pharmacie. No. 18. Septembre 1875. p. 566; aus der Schweizer. Wochenschrift*). *Bl.*

Reinigung der käuflichen Gutta Percha.

Man löst nach Willmarth 1 Thl. rohe Gutta Percha in 16 Thle. Schwefelkohlenstoff, schüttelt die Lösung mit Thierkohle und filtrirt sie darnach unter einer Glasglocke. Dann giesst man das Filtrat unter Umschütteln in ein Gefäss, welches das vierfache Volum Alkohol enthält, lässt den entstandenen Niederschlag absetzen, giesst ab und formt denselben zu einem möglichst dünnen Kuchen, von dem man den anhaftenden Schwefelkohlenstoff an freier Luft abdunsten lässt.

Aus der abgegossenen Flüssigkeit lässt sich der Schwefelkohlenstoff durch fractionirte Destillation wiedergewinnen. Statt desselben lässt sich auch Benzin zur Lösung der Gutta Percha verwenden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 282. Novb. 1875. p. 410.*). *Wp.*

In Asclepias incarnata Lin.

fand Taylor Eiweiss, Pectinkörper, Stärke und ein Alkaloïd, dessen Reindarstellung nicht gelang. Die alkoholische Tinctur ergab beim Eindunsten 21 Procent Extract, bestehend aus einem fetten Oel und zwei Harzen, von denen das eine in Aether löslich, das andere unlöslich war. Bei der Destillation mit Wasser wurde eine Spur ätherisches Oel erhalten. Durch die Trommer'sche Probe wurde Glucose nachgewiesen. Die lufttrockene Wurzel ergab 8,25 Procent Asche, bestehend aus Kieselerde, Chloriden und Sulphaten von Kali, Natron und Kalk. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 246.*). *R.*

Fettes Oel aus den Beeren von Benzoin odoriferum Nees

erhielt Gleim durch Erschöpfen des groben Pulvers der Beeren mit Petroleumbenzin. Das Oel ist tief roth, in Geschmack und Geruch sehr aromatisch. Es ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform; theilweise löslich in Alkohol, Glycerin und Terpenthin. Sein specifisches Gewicht ist 0,925. Es kann zu Linimenten dienen und wirkt als ein Stimulans.

Durch Destillation der frischen Beeren mit Wasser wurde die noch fragliche Menge von 5 Procent ätherisches Oel erhalten. Dieses hatte das specifische Gewicht von 0,87 und roch sehr stark, ähnlich dem Jasminöl. Es kann in der Parfümerie Anwendung finden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 246.*).
R.

Die Desinfectionsmittel, Antiseptica und Gerüche zerstörenden Agentien.

Viele halten nach Adolph W. Miller diese drei Begriffe für synonym, aber jeder von ihnen zeigt eine besondere Wirkung an und gehört zu einer besondern Klasse von Substanzen.

Das üble Gerüche zerstörende Agens (deodorizer, deodorant, antibromic) zerstört diese entweder durch chemische Wirkung oder durch Absorbirung der übelriechenden Gase. — Das Antisepticum verhindert oder hemmt die Fäulniss. — Das Desinfectionsmittel neutralisirt Krankheit erregende Effluvien. Hartshorne definirt es als solches, das entweder die schädliche Substanz selbst oder seine Nahrung zerstört. Doch wird der Ausdruck noch mit vieler Willkür gebraucht, und Dunglison zählt auch die Antiseptica hierher. Squibb schlägt für die eigenthümliche Wirkung der Carbolsäure und Cresylsäure auf niedere Organismen, deren Leben mit Gährung zusammenhängt, die Bezeichnung azymotisch vor. Besser wäre die Benennung antizymotisch, unserm „gährungswidrig“ entsprechend.

Einfache, üble Gerüche zerstörende Agentien sind Holzkohle und trockne Erde; sie sind Desinfectionsmittel nur insofern, als sie durch mechanische Umschliessung das Entweichen Krankheit erregender Stoffe verhindern. Nach den Versuchen von Crace Calvert begünstigt Holzkohle positiv die Fäulniss und Erzeugung von Vibrionen.

Glycerin und Kochsalz sind Antiseptica,*) und dienen als solche zur Conservirung von Fleisch und andern thierischen Substanzen. Sie besitzen keinen merklichen Einfluss auf Krankheitskeime, sind also keine Desinfectionsmittel und keine Deodorizer.

Carbolsäure**) und Cresylsäure haben desinficirende, antiseptische und azymotische Eigenschaften in hohem Grade, sind aber keine Deodorizer, obgleich sie schlechte Gerüche durch ihren eigenen abscheulichen Geruch verdecken.

Ueberhitzter Wasserdampf oder stark erhitzte trockne Luft sind die sichersten Desinfectionsmittel, die wir besitzen,

---

*) S. auch Böhnke-Reich, Die Antiseptica, im Arch. d. Pharm. III. Reihe, Bd. 1, S. 299 ff.

**) Statt der Carbolsäure wendet seit einiger Zeit Thiersch in der chirurgischen Klinik zu Leipzig mit gutem Erfolge Salicylsäure in 2 proc. Lösung zum Zerstäuben und als Verbandwasser an. Dr. *Reich.*

ebenso sind sie azymotisch, indem sie Gährung erregende organische Formen zerstören, sind jedoch nur schwache Antiseptica, obgleich sie die zur Fäulniss gehörige Feuchtigkeit entfernen. Deodorizer sind sie nicht.

Eine hierauf bezügliche, interessante Reihe von Versuchen hat Crace Calvert angestellt. Die Experimente wurden vorgenommen in sorgfältig gereinigten und dann zum Rothglühen erhitzten kleinen Glasröhren. 26 g. einer Mischung von 4 Th. Wasser mit 1 Th. Eiweiss wurden in jede Röhre gebracht, dann wurden 26 Millig. der zu prüfenden Substanz hinzugegeben, also ein Aequivalent von 0,001. Gleich nach der Mischung wurde ein Tropfen unter dem Mikroskop bei 800 untersucht, dies geschah auch an den folgenden 39 Tagen und gelegentlich an den nächsten 80 Tagen. Das Ergebniss war, dass allein Carbolsäure und Cresylsäure die Bildung von Schimmel und Vibrionen verhinderten; Zink-, Quecksilberchlorid und sulphocarbolsaures Zink liessen keine Vibrionen aufkommen, konnten jedoch die Schimmelbildung nicht hindern; Kalk, schwefelsaures Chinin, Pfeffer und Blausäure ergaben Vibrionen, doch keinen Schimmel; schweflige und Schwefelsäure, Salpeter-, arsenige und Essigsäure, Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chloraluminium, Chlorkalk, chlorsaures Kali, Kalk- und Eisensulphat, Calciumbisulphat, unterschwefligsaurer Kalk, die Phosphate von Kalk und Natron, übermangansaures Kali, sulphocarbolsaures Kali und Natron, Pikrinsäure, Terpenthin und Holzkohle wirkten weder gegen Vibrionen noch Schimmel.

Chlorkalk wirkt als Antisepticum nur, wenn er in grossem Ueberschuss angewendet wird, indem er die organischen Substanzen mit Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Es ist also die Annahme, dass durch Chlorkalk die Fäulniss verhindert werde, eine trügerische. In kleinen Mengen befördert er im Gegentheil die Entwicklung von Infusorien, die er nur bei Anwendung von etwa 4 Proc. hindert und ebenso die Vitalität der Lymphe zerstört.

Schwefelsaures Chinin hindert die Bildung von Vibrionen nicht, wohl aber die von Schimmelpilzen. Da nun das Chinin nahezu das Hauptmittel gegen intermittirendes Fieber ist, so ist es wahrscheinlich, dass dieses durch Einführung von niedern Pflanzengebilden in den Organismus entsteht. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass das intermittirende Fieber in sumpfigen Gegenden häufiger auftritt, als in hohen und trocknen.

In einer zweiten Versuchsreihe wandte Crace Calvert Eiweisslösungen an, in welchen bereits Organismen entstanden waren und setzte 1 Proc. der zu prüfenden Substanzen hinzu. Cresylsäure allein zerstörte die Vibrionen und liess sie auch nicht wieder erscheinen. Die andern Substanzen tödteten theils die Vibrionen, die jedoch sich wieder erzeugten, theils begünstigten sie die Weiterbildung von Infusorien und Schimmel.

Die Desinfectionsmittel wirken nach Hartshorne in fünf Richtungen:

1. Durch Absorption von Gasen und Verhinderung deren Entwicklung: trockne Erde, Kalk, Holzkohle.
2. Durch Neutralisirung und Fixirung des Schwefelwasserstoffs: salpetersaures Bleioxyd.
3. Durch antiseptische Wirkung, d. h. durch Verhinderung der Fäulniss organischer Materien: schweflige Säure.
4. Durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der organischen Stoffe: Chlor.
5. Durch Zerstörung organischer Krankheitskeime, der Infectionsgifte und Contagien.

Es ist eine eigenthümliche Thatsache, dass bei Oxydation von Parfümen und ätherischen Oelen eine Ozonentwicklung eintritt. Paolo Montegazza (Pavia) hat darüber Untersuchungen angestellt und hält die Zersetzung ätherischer Oele unter dem Einfluss von Sonnenlicht für die bequemste Methode, den Luftreiniger Ozon zu erhalten. Dies ist der Grund, wesshalb seit den ältesten Zeiten wohlriechende Kräuter und Parfüme so vielfache Anwendung finden. Das reichliche Räuchern mit aromatischen Harzen in der lateinischen Kirche hat dann auch eine gesundheitliche Bedeutung neben dem Vergnügen, das dadurch der Nase bereitet wird. Der hervorragendste Bestandtheil dieser Harze, die Benzoësäure, ist nach Dougall unter allen organischen Säuren das kräftigste Antisepticum.

A. Eckstein prüfte Chlorkalk und andere Chemikalien auf ihre Desinfectionskraft. Chlorkalk ist das kräftigste Mittel, Abtritte u. dgl. zu deodorisiren. Ein Hinderniss der Anwendung ist die Schnelligkeit seiner Zersetzung, wodurch die Chlordämpfe lästig werden. Eckstein schlägt desshalb vor, den Chlorkalk in eine Hülle zu bringen, auf welche der Kalk nur langsam wirkt, eine Hülle von Pergamentpapier. Es wird dadurch eine locale Wirkung ausgeübt, bei welcher das Chlor in dem gleichen Maasse, als es sich entwickelt, absorbirt wird.

Die Versuche Eckstein's hatten folgende Resultate bei einem täglich von mindestens 100 Personen benutzten Abtritt:

1. Eine wässrige Lösung von 1 Kilo Eisenvitriol vernichtete den Schwefelwasserstoffgeruch für einige Stunden. Nach 12 Stunden war die Wirkung vorüber.

2. Kupfervitriol hatte gleiche Wirkung.

3. 1 Kilo krystallisirter Eisenvitriol blieb zwei Tage kräftig, ebenso 1 Kilo Kupfervitriol.

4. 1 Kilo einer Mischung von Eisen- und Kupfervitriol mit carbolsaurem Kalk wirkte zwei Tage.

5. Flüssige schweflige Säure wirkte sehr schnell, war 1 Stunde lang für die Athmung belästigend und nach 23 Stunden verschwunden.

6. 30 g. rohe Carbolsäure verbreitete zwei Tage lang einen unangenehmen Theergeruch im ganzen Hause, so dass ihre locale Wirkung nicht beobachtet werden konnte, weil der Geruch des Abtritts durch einen noch viel schlimmern verdeckt war.

7. 1 Kilo Eisenvitriol in Krystallen wurde in einem Beutel von Pergamentpapier in den Abtritt gebracht. Erst nach zwei Stunden wurde eine Wirkung beobachtet. Volle drei Tage war der Geruch vertrieben.

8. 1 Kilo hochgrädiger Chlorkalk in einem Beutel von Pergamentpapier wirkte vollständig 9 Tage lang.

9. 60 g. rohes übermangansaures Natron wirkten sofort, doch war der Effect nach 24 Stunden verschwunden. Im Pergamentbeutel wirkte dieselbe Menge zwei Tage.

Der Chlorkalk verdient demnach, in einen Pergamentbeutel eingeschlossen, den Vorzug; Eckstein's Resultate wurden auch durch die in Dresden angestellten Versuche bestätigt. Chlorkalk in Verbindung mit Schwefelsäure wurde als das kräftigste Desinfectionsmittel erkannt. Setzen wir dieses = 100, so sind:

Chlorkalk mit Schwefelsäure	100
2 Th. Chlorkalk mit 7 Th. Eisenvitriol	99
Schwefelsaurer Kalk mit 7 Th. Eisenvitriol	92
Desinfectionspulver mit Carbolsäure	85,6
Gelöschter Kalk	84,6
Alaun	80,4
Eisenvitriol	76,7
Chloral	74
Schwefelsaure Magnesia	57,1
Uebermangansaures Kali mit Schwefelsäure	51,3

Vor Ankauf der englischen Chloralumpräparate wird gewarnt, da zwischen ihrem Werthe und ihrem Preise kein Verhältniss besteht. Nach der Analyse von Alex. Müller besteht:

Chloralum aus:

Aluminiumchlorid	16
Calciumchlorid	1,7
Alkalische Sulphate	0,1
Salzsäure	1,2
Wasser	80,9.

Chloralumpulver aus:

Aluminiumchlorid	13,4
Aluminiumsulphat	4,1
Schwefelsaurem Kalk	9,1
Schwefelsaurem Natron	14,1
In Salzsäure lösliche Thonerde	15,5
Kaolin	13,5
Kieselsäure	9,4
Wasser	20,9.

Müller hält beide Präparate für Nebenproducte der Sodafabrication. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4 th. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 177 seq.*). *R.*

Ein mit chlorsaurem Kali gemischtes explodirendes Kupfersalz.

Wird eine Kupfervitriollösung so lange mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron versetzt, bis sich dieselbe völlig entfärbt hat, so bildet sich tetrathionsaures Kupferoxydul, welches im Ueberschusse von unterschwefligsaurem Natron gelöst ist. Versetzt man ferner eine Kupfervitriollösung so lange mit Ammoniak, bis sich der anfangs entstehende blaue Niederschlag wieder gelöst hat und mischt dann beide Lösungen, so scheidet sich aus der blauen Flüssigkeit nach längerem Stehen ein Salz in violetten Krystallen aus, welches mit chlorsaurem Kali gemischt unter Funkensprühen explodirt. (*Polyt. Notizbl. v. Böttger 1875. pag. 319.*).

C. Sch.

Verhalten des Zinnchlorürs zu chlorsaurem Kali.

Reibt man 2 Gewichtstheile Zinnchlorür und 1 Theil chlorsaures Kali, beide als Pulver, in einem Porzellanmörser zusammen, so erhitzt sich die Masse in kurzer Zeit sehr stark; es entweicht nebst chloriger Säure eine grosse Menge Wasserdampf und als Rückstand bleibt eine gelblichweisse Masse, die in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten überchlorsaures Kali in prachtvoll glänzenden Krystallen absetzt, während die überstehende, opalisirende, milchige Mutterlauge Zinnoxychlorid ist. (*Polytechn. Notizbl. v. Böttger 1875. pag. 335.*).

C. Sch.

Producte der trocknen Destillation des Colophoniums.

Dieselben sind schon öfter untersucht; so erhielt Frémy bei der Destillation von Colophonium mit Kalk mehrere Producte. Ein bei 78° siedendes nannte er Resinon $C^{10}H^{18}O$, ein zweites siedete bei 148° und hatte die Zusammensetzung $C^{29}H^{46}O$, während endlich noch ein sehr dichtes Oel das Resineïn $C^{20}H^{30}O$ über 250° siedete.

Schiel erhielt durch trockne Destillation des Colophoniums allein eine bei 97° siedende Flüssigkeit, der er den Namen Colophon und die Formel $C^{11}H^{20}O^{2}$ gab. G. Bruylants hat nun diese Arbeit wieder aufgenommen, indem er in einer eisernen Röhre ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Colophonium destillirte und die aufgefangene Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf unterwarf. Nach einigen Rectificationen gelang es, mehrere Producte zu isoliren. Eine bei 50° übergehende Flüssigkeit erwies sich als Amylen $C^{5}H^{10}$. Ein zweiter Theil siedet gegen 90—95°, eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, von der Zusammensetzung $C^{5}H^{10}O$.

Die Gase, welche sich während der Destillation des Colophoniums entwickeln, liess der Verfasser durch Brom gehen und erhielt so ein Product, dessen Zusammensetzung gut mit der des Dibrompropylens stimmt. Nähere Resultate hofft G. Bruylants binnen Kurzem mittheilen zu können. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1463.*). *C. J.*

Rectificirter Spiritus

ist nach Adolph W. Miller fast immer rein, während die theureren Spirituosen immer Fuselöl, Farbstoff und andere

Verunreinigungen enthalten. Die Reinigung geschieht, indem man rohen Kornbranntwein durch heisse, zerkleinerte Fichten- oder Ahornkohle percoliren lässt. Je wasserhaltiger der Spiritus ist, um so leichter nimmt die Kohle die Riechstoffe auf, welche starker Spiritus wieder löst und aus der Kohle entfernt. Gewöhnlich enthält der so gereinigte Spiritus 50 Volumprocente absoluten Alkohol, und heisst technisch hundertgrädig oder first proof. Er bildet das Fundament der verschiedenen Schnapssorten und eignet sich zu ihrer und zur Darstellung von Rum besser als der gewöhnliche verdünnte Alkohol.

Alle concentrirten Fuselöle haben einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, der manchen Leuten geradezu unausstehlich ist. Sie bewirken oft heftiges Husten, Kopfweh, Schwindel, Ekel und Betäubung. Franklin B. Bache giebt an, dass Amylalkohol ein heftiges, tödtliches Gift ist. Ihnen aber verdanken manche bei „Kennern“ beliebte Spirituosen ihren besondern Geruch und hohen Preis. Das Alter ändert ohne Zweifel eine kleine Menge Fuselöl um, doch die grösste Menge bleibt. Die Veränderungen, welche Spirituosen mit der Zeit erleiden, sind noch nicht genau erklärt; anzunehmen ist, dass diese durch eine langsame, gradweise erfolgende Oxydation entstehen, bei welcher sich complexe Aether bilden. Nach Maisch ist die Menge der vorhandenen Essigsäure ein Mittel, das Alter von Brandy und Whisky annähernd zu bestimmen. Buttersäure und Baldriansäure, letztere durch Oxydation des Amylalkohols entstanden, finden sich häufig in destillirtem Spiritus. In verschiedenen Arten Fuselöl hat man Propyl-, Butyl-, Amyl-, Capronyl-, Oenanthylalkohol u. a. gefunden; es ist desshalb „Fuselöl“ nicht als eine specifische sondern als eine generische Bezeichnung aufzufassen. Wahrscheinlich bilden Spuren dieser Alkohole mit den genannten Säuren riechende Aether, welche die beliebten Spiritusbouquets abgeben. Eine höhere Temperatur befördert diese Aenderungen, desshalb wird Whisky in geheizten Lagerräumen untergebracht, in welchen er gegen früher in der halben Zeit reif wird.

Die therapeutische Wirkung des Alkohols ist unbestritten, je freier er von Fuselöl ist, um so brauchbarer wird er für diese Zwecke sein. Eine solche Flüssigkeit besitzen wir in dem wie oben angegeben rectificirten Spiritus. Sie kann mit Leichtigkeit dargestellt werden, von gleichmässiger Stärke und zu einem Preise, der nur einen Bruchtheil von dem anderer Spirituosen bildet.

Von den stark Fuselöl enthaltenden Branntweinen und deren unmässigen dauernden Gebrauch stammt das endlose moralische und physische Elend her: Delirium tremens, Cirrhose der Leber, Methomanie, fettige Entartung des Herzens, Atherom der Arterien, Bright'sche Nierenkrankheit, allgemeine Blutvergiftung, Veränderungen in den Ernährungsorganen, Zusammenbrechen des ganzen Organismus. Doch muss das gegen das Fuselöl ausgesprochene Anathema ausgedehnt werden auf destillirten Spiritus in jeder Gestalt, der zu berauschenden Getränken verarbeitet wird oft mit Zusätzen, die jedem Ekel verursachen würden, wenn er sie kennte. — Zu medicinischem Gebrauche sollte nur dieser rectificirte Spiritus verwendet werden. Spiritus Frumenti rectificatus. Kornspiritus, befreit von Fuselöl und andern Verunreinigungen mittelst Percolation durch Holzkohle, mit einem Gehalte von 50 Procent Alkohol. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 490 seq.*).

R.

Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.

Dem um die Oenologie bekanntlich sehr verdienten Prof. C. Neubauer in Wiesbaden ist es gelungen, mit Sicherheit gallisirte Weine von Naturweinen zu unterscheiden. Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl käuflicher Traubenzuckersorten fand er, dass 10 % Lösungen dieser Präparate, die circa 18 % $H^2 O$ enthielten, eine grössere Rechtsdrehung der Polarisationsebene zeigten, als sie einer Lösung von reinem, trocknen Traubenzucker zukommt. Diese, stärker als der reine Traubenzucker rechtsdrehende Substanz ist kein Dextrin, sondern ein zur Zeit noch unbekanntes, zwischen dem Zucker und dem Dextrin stehendes Glied, welches aber der Gährung widersteht und auch nach derselben stark rechts dreht. Die käuflichen Traubenzucker enthalten im Durchschnitt etwa 18—20 % dieser Substanz. Die Vermuthung, dass diese unvergährbaren Stoffe der käuflichen Traubenzucker ein sicheres Merkmal abgeben könnten, um einen Naturwein von einem mit Traubenzucker gallisirten zu unterscheiden, hat sich vollständig bestätigt. Bei mehreren hundert Traubenmostsorten, die Neubauer unter den Händen hatte, drehte auch nicht eine rechts; der im Traubenmost enthaltene Zucker ist zum Theil Dextrose, zum Theil Levulose, und letztere ist durch ein stärkeres Moleculardrehungs-

vermögen (und zwar nach links) ausgezeichnet. Solche Moste mittlerer Jahrgänge mit 14—20 % Zuckergehalt liefern nach der Vergährung einen Wein, dessen Drehungsvermögen nahezu 0 ist oder höchstens + 0,1 bis 0,3 beträgt. Bei feinen Ausleseweinen dagegen, wo der Most bei einem Zuckergehalt von 26—28 % ebenfalls eine starke Drehung der Polarisationsebene nach links zeigt, resultirt nach beendigter Gährung ein Wein, der von der zum Theil unvergohren gebliebenen Levulose stets eine starke Drehung nach links behält.

Vergleicht man hiermit das optische Verhalten der mit käuflichem Traubenzucker gallisirten Weine, so findet man in allen Fällen, gleichgültig ob noch unvergohrener Zucker vorhanden ist oder nicht, einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt, und sämmtliche derartige Weine zeigen eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung der Polarisationsebene, die nicht selten bei 100mm. langer Schicht 3—5° beträgt und von jenen unvergährbaren Substanzen der käuflichen Traubenzucker herrührt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1285. 1875.*). *C. J.*

Weinfärbung.

H. W. Vogel hat die Absorptionsspectralanalyse zur Untersuchung gefärbter Rothweine verwandt und seine Resultate unter dem Titel: Ueber die Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen, veröffentlicht. Da die Arbeit, der vielen nothwendigen Figuren halber, nicht gut zur kurzen Wiedergabe sich eignet, verweise ich auf das Original, hier nur kurz einige Reactionen erwähnend. Zum Färben der Rothweine verwendet man in erster Linie Kirschsaft, Heidelbeersaft, zuweilen Fliedersaft, und in Frankreich das Extract der braunen Malvenblüthen.

Verdünnt man Kirschsaft, Heidelbeer- und Fliedersaft, reinen Rothwein und Malve mit Wasser, so dass sie ungefähr gleiche Farbenintensität zeigen, so erscheint Wein etwas gelblicher als saurer Kirschsaft, dieser als Heidelbeersaft, dieser als Fliedersaft und Malve. Versetzt man nun mit 1 Tropfen Weinsäure (1 : 10) auf je 2 C.C., so wird: Fliedersaft intensiv rothgelb, Malvenblüthe intensiv weinroth, Heidelbeersaft und saurer Kirschsaft nur mässig verdunkelt, während reine Weine ihre Farbe durch Zusatz von Weinsäure nur ganz unbedeutend dunkeln.

Wendet man statt Weinsäure Ammoniaklösung an und verwendet gleichfalls 1 Tropfen auf 2 C.C., so wird Wein graugrün, ebenso Kirschsaft, Heidelbeersaft anfangs rein blau, später grau, Fliederbeersaft olivengrün und Malventinctur schön grün wie Gras, eine Färbung, die nicht lange von Bestand ist.

Reiner Weinfarbstoff wird durch Zusatz von Tannin und Gelatine vollständig ausgefällt, Malve und Fliedersaft nicht. Dagegen wird der Farbstoff der Kirsche und Heidelbeere zum grossen Theil durch Tannin mit Gelatine gefällt. Versetzt man 2 C.C. Rothwein mit 10 Tropfen 2 $^0/_0$ Tanninlösung und 6 Tropfen 2 $^0/_0$ Gelatine und lässt den Niederschlag absetzen, so bleibt bei reinem Wein in der Flüssigkeit nur ein ganz schwacher rosa oder gelber Schimmer zurück, bei künstlich gefärbtem Wein dagegen eine merkliche Färbung, die bei Kirsche und Heidelbeere deutlich rosa ist.

Macht man daneben einen Controlversuch mit reinem Wein, so ist eine Täuschung kaum möglich. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1246.*). *C. J.*

Erkennung einer Weinfälschung.

Besonders in Frankreich behandeln die unverbesserlichen Weinverbesserer den Wein mitunter mit Gyps. Man vermag nach den von Bretet angestellten Versuchen einen solchen Wein von reinem Naturwein dadurch zu unterscheiden, dass man den eingeäscherten Verdunstungsrückstand mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst. War der Wein rein, so erfolgt Aufbrausen, welches dagegen nicht eintritt, wenn der Wein mit Gyps behandelt war. In letzterem Falle enthält er nemlich gleiche Aequivalente saures weinsaures und saures schwefelsaures Kali, welche beim Glühen neutrales schwefelsaures Kali bilden, so dass also nicht wie beim Glühen von Weinstein allein kohlensaures Kali entstehen, folglich beim Uebergiessen mit Säuren auch kein Brausen stattfinden kann. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Série. Tom. XXII. pag. 187. Septb. 1875.*). Dr. *G. V.*

Mit Fuchsin gefärbter Wein

wird nach Jaillard dadurch erkannt, dass man 50 g. desselben mit 10 g. basich essigsaurem Blei und dann mit 20 g. Amylalkohol tüchtig schüttelt.

Die Farbstoffe des natürl. Weines werden durch bas. essigs. Blei gefällt; Fuchsin dagegen nicht, sondern löst sich in dem Amylalkohol, welcher sich nach einiger Ruhe trennt, mit rother Farbe auf. Scheidet sich der Amylalkohol farblos ab, so war der Wein mit Fuchsin nicht gefärbt. (*Répertoire de Pharmacie. No. 14. Juillet 1875. p. 426.*). *Bl.*

Reinigung der käuflichen Oelsäure.

Man setzt nach Rice das Rohproduct wiederholt der Kälte aus und presst den flüssigen Antheil ab. Dieser wird mit dem gleichen Volum wässriger schwefliger Säure gemischt und unter öfterem Umschütteln dem Sonnenlicht ausgesetzt. Eine aus frischem, reinem Fett bereitete Säure wird fast ganz farblos werden, in der Regel geht aber die Entfärbung nur bis zum Strohgelb. Schliesslich sondert man die Oelsäure von der wässrigen Flüssigkeit, wäscht wiederholt mit Wasser und bewahrt in vollgefüllten Flaschen am kühlen Orte auf.

Diese Säure löst Metalloxyde leicht und vollständig. Handelt es sich um Quecksilberoxyd, so muss dasselbe ganz trocken sein. Man siebt es auf die Oberfläche, rührt um und wartet bis zur völligen Lösung, ehe man wieder etwas zusetzt. Erwärmung ist nachtheilig. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 269. Aug. 1875. p. 147.*).

Wp.

Fluorescenz als Mittel zur Entdeckung gewisser Verfälschungen.

Nicht selten wird nach Titchborne Senfmehl mit Weizenmehl verfälscht, dem man mit Curcuma die gelbe Farbe des Senfmehls gegeben. Der spirituöse Auszug eines solchen Senfmehls fluorescirt deutlich, selbst wenn der Gehalt an Curcuma nur 0,05 Procent beträgt. Noch stärker tritt die Fluorescenz auf in einem Auszuge des Mehls mit Ricinusöl.

Dem Verfasser ist Safran vorgekommen, den er für verfälscht hält, weil die Tinctur fluorescirte, bei reinem Safran ist diess nicht der Fall. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 258. June 1875. p. 907.*). *Wp.*

C. Bücherschau.

Die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftungen. Experimentelle Studien von Dr. med. A. Jäderholm, Prof. d. gerichtl. Medicin in Stockholm. Deutsche Originalausgabe. Berlin 1876.

Unter diesem Titel hat der Verfasser im Jahre 1874 in schwedischer Sprache und jetzt in Deutscher Bearbeitung Prüfungen der bekannten Arten der Nachweisung des Kohlenoxyds im Blute veröffentlicht. Durch diese Arbeiten ist die wissenschaftliche Bedeutung bisher unerklärter Erscheinungen bei diesen Untersuchungsweisen festgestellt und über den praktischen Werth der letzteren zur Anwendung in gerichtlich-chemischen Fragen entschieden worden. Doch hierbei nicht stehen bleibend, hat der Verfasser durch Modificationen der als brauchbar befundenen Methoden und genauere Präcisirung der entscheidenden Merkmale in fraglichen Fällen jeden Zweifel über das Vorhandensein oder die Abwesenheit von Kohlenoxyd im Blute beseitigt. Der gerichtlichen Medicin, zu deren Aufgaben es gehört, zweifelhafte Todesursachen zu ermitteln, ist dadurch ein grosser Dienst erwiesen, indem nach statistischen Zusammenstellungen Vergiftungen durch Kohlendunst nur zu häufig vorkommen, deren Nachweis bisher aber der wünschenswerthen Schärfe und Sicherheit entbehrte. Es kann hier nur eine kurze Andeutung über den Inhalt des Werkes gegeben werden, welches Jedem, welcher selber solche Untersuchung auszuführen hat, unentbehrlich ist. Dasselbe mit einer Vorrede von Prof. Dr. Husemann in Göttingen versehen, zerfällt in drei Theile: I. Spectraluntersuchungen. II. Natronprobe. III. Eulenberg's Aspiration und Reaction mit Palladiumchlorür.

I. Die Anwendung des Spectroscops zur Untersuchung des Blutes beginnt mit Hoppe-Seyler's Entdeckung der zwei Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins, welcher sich die Entdeckung Stokes, dass Reductionsmittel die beiden Streifen auslöschen und einen Absorptionsstreifen von anderer Lage und Ausdehnung hervorrufen, anschloss. Sodann theilte Hoppe-Seyler mit, dass Kohlenoxydhaemoglobin ein ähnliches zweibändriges Absorptionsspectrum wie Oxyhaemoglobin gebe, und später, dass das erstere nicht wie das letztere durch reducirende Mittel verschwinde. Auf Grund dieser Thatsachen nun hat Prof. Jäderholm versucht, die Lage und Ausdehnung der Absorptionsstreifen in den verschiedenen betreffenden Spectren auf das Genaueste zu bestimmen, wie es bisher von andern Forschern weder in Beschreibung noch Abbildung geschehen war. Er bediente sich dazu eines von Wrede construirten Spectroscops mit schwacher Disparsion und feiner Messung, dessen Haarkreuz mittelst Micrometerschraube auf die Mitte der Absorptionsstreifen eingestellt wurde und so die Lage derselben im Spectrum genau erkennen liess. Auf diese Weise wurde zunächst in vollkommen durch Kohlenoxyd gesättigtem Blute die Lageverschiedenheit, „die Verschiebung“ der Kohlenoxydhaemoglobinstrei-

fen gegenüber denjenigen des Oxyhaemoglobins nach Wellenlängen im Spectrum als eine bestimmte Grösse ermittelt. Danach konnten Messungen an minder gesättigtem Blute als Maassstab für den Grad der Sättigung dienen, indem die Verschiebung der Absorptionsstreifen hier eine entsprechend geringere ist. Es resultirt ein Absorptionsspectrum, welches aus dem des Kohlenoxydhaemoglobins und dem des Oxyhaemoglobins zusammergesetzt ist. Die Verschiebung ist selbst bei mit Kohlenoxyd gesättigtem Blute immerhin gering und nur mittelst eines geeigneten Instrumentes bei sorgfältiger Beobachtung messbar. Man ist aber nicht hierauf allein angewiesen, sondern kann durch Reductionsversuche die Resultate bestätigen. Der Verfasser hat stets beide angewendet, die spectroscopische Beobachtung vor und nach dem Reductionsversuche. In unverändertem Blute wird das Oxyhaemoglobin durch weinsaures Eisenoxydul, welchem Jäderholm vor allen anderen reducirenden Stoffen den Vorzug giebt, sogleich vollständig in sauerstoffreies Haemoglobin verwandelt. Die Absorptionsstreifen des erstern verschwinden, der bekannte des letztern tritt an ihre Stelle. Mit Kohlenoxyd gesättigtes Blut wird auf diese Weise nicht verändert. Die Kohlenoxydhaemoglobinstreifen bleiben in ihrer Lage. In unvollständig gesättigtem Blute geht eine partielle Reduction vor sich. Das vorhin erwähnte zusammengesetzte Absorptionsspectrum theilt sich. Der dem Oxyhaemoglobin angehörige Theil dieser beiden Streifen verschwindet, der des Kohlenoxydhaemoglobins bleibt in der ihm zukommenden Lage übrig, in der Mitte bildet sich das schwächere Band des reducirten Haemoglobins. Diese Verwandlung hat Jäderholm durch das Spectroscop mit Sicherheit und Schärfe verfolgt und festgestellt. Das Nähere würde hier zu weit führen. Doch muss noch auf die bei diesen Versuchen gemachten wichtigen Ermittellungen über die Grenze der Nachweisung des Kohlenoxyds im Blute von nicht sogleich nach dem Tode secirten Leichen und über jahrelange Conservirung kohlenoxydhaltigen Blutes hingewiesen werden.

II. Die zuerst von Hoppe-Seyler 1858 mitgetheilte Natronprobe gründet sich auf den Farbenunterschied, wenn reines und kohlenoxydhaltiges Blut mit Natronlauge geschüttelt und zur Beobachtung auf Porzellanplatten gestrichen werden, wobei ersteres grünbraun, letzteres rein roth erscheint. Der Verfasser hat diese Reaction als zuverlässig erkannt und zuerst eine wissenschaftliche Erklärung derselben gegeben. Natronlauge bildet in reinem Blute Krystalle von rothem reducirten Haematin, welches schnell an der Luft in grünes Oxyhaematin übergeht. Kohlenoxydhaltiges Blut scheidet schön rothe Krystalle von Kohlenoxydhaematin aus, welches langsam unter Ausscheidung von Kohlenoxyd zu Oxyhaematin oxydirt wird. Beide Verbindungen fand er in Wasser löslich, in starken Aetzlaugen unlöslich. In Folge dieses Verhaltens stellt er die Probe in der Weise an, dass die Natronlauge in einer Menge und Stärke verwendet wird, dass Krystalle entstehen, welche intensiver die characteristischen Farben zeigen als Lösungen und sich länger vor Oxydation bewahren lassen, was bei dem Kohlenoxydhaematin nothwendig ist, um es möglichst lange zu erhalten und vom Oxyhaematin unterscheiden zu können. Er widerräth desshalb das Streichen auf Porzellanplatten, welches das Ausgleichen der Farben beschleunigt, und beobachtet die Krystalle in den Probirröhren, wo sie, durch die darüber stehende Flüssigkeit geschützt, sich lange conserviren lassen. Für die Lösung des Kohlenoxydhaematins fand er ein besonderes Absorptionsspectrum, welches sich von den der andern Haematin- so wie der Haemoglobin-Verbindungen wesentlich unterscheidet. Die durch die Natronprobe erlangten Producte wurden stets spectroscopisch controllirt und zeigten durch die be-

kannten ihnen zukommenden Spectren ihre Identität. Die Natronprobe wird daher wegen ihrer Zuverlässigkeit und ihrer ebenso einfachen wie schnellen Ausführbarkeit neben der Spectraluntersuchung in allen Fällen unaufgeklärter Todesursachen dringend empfohlen.

In Anschluss an diese bezeichnet der Verfasser die von Eulenberg und Vohl erfundene Methode der Spectraluntersuchung auf Kohlenoxyd im Blute nach Zusatz von Ferridcyankalium als ebenso unrichtig in den Angaben als unbrauchbar in der Anwendung.

III. Eulenberg's Aspiration und Reaction mit Palladiumchlorür besteht im Austreiben des Kohlenoxyds durch einen Luftstrom und Leiten des austretenden Gases durch eine verdünnte Lösung von Palladiumchlorür, wodurch schwarzes metallisches Palladium abgeschieden wird. Die Verdrängung des Kohlenoxyds aus Blut durch Luft oder Sauerstoff widerspricht der bisher herschenden Annahme, dass Blut Kohlenoxyd so stark anziehe und in sich aufnehme, dass hier die allgemeinen Gesetze der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten nicht zur Geltung gelangen. Dennoch ist in neuster Zeit mehrseitig nachgewiesen, dass sich Kohlenoxyd nicht allein durch andere Gase verdrängen, sondern auch durch Auspumpen gänzlich dem Blute entziehen lasse. Es steht also doch unter dem Absorptionsgesetze, welches ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Menge des absorbirten und der des über der Flüssigkeit lagernden Gases fordert. Wird letzteres entfernt, muss auch ersteres entweichen. So gelang es auch Jäderholm, Kohlenoxyd durch einen Luftstrom aus Blut auszutreiben, wobei das Spectroscop stete Controlle übte. Desgleichen zerlegte er verdünnte Lösung von Palladiumchlorür durch Kohlenoxyd. Es gelang ihm aber nicht, nach der von den Autoren empfohlenen Methode aus kohlenoxydhaltigen Blutmengen, wie sie zu spectroscopischen und zur Natronprobe vollkommen ausreichten und bestimmt durch diese erkannt wurden, in Palladiumchlorürlösung auch nur eine Trübung hervorzurufen. Er glaubt daher mit Recht, diese Methode wegen mangelnder Schärfe nicht empfehlen zu dürfen.

Jena, Sept. 1876. Dr. *C. Gaenge.*

Druckfehler.

In der Arbeit über Citronensäure von E. Fleischer, Bd. 209. S. 341 Z. 16 von unten muss das Wörtchen „nicht“ vor unrichtig wegfallen.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

6. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von Dr. A. Hilger.

Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein.

Bei zahlreichen Weinuntersuchungen hatte ich Gelegenheit, die mannichfaltigen Vorschläge zur Prüfung des Rothweins auf Beimengungen der Farbstoffe von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, auch Fuchsin experimentell zu untersuchen.

Ohne hier auf eine nähere Kritik und Mittheilung der betreffenden Literatur auf diesem Gebiete einzugehen, theile ich, nach meinen Erfahrungen zunächst, das Verhalten der Farbstoffe des ächten Rothweines, der Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren und des Fuchsin's gegen Aetzkalk und kohlensauren Kalk mit. Vor Allem bemerke ich, dass als ächter Rothwein Bordeaux, sowie ächte Rothweine aus Baden, Franken, der Pfalz und des Rheingaues fungirten, die Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren (Phytolacca) in vergohrenem Zustande zur Anwendung kamen.

Wird Aetzkalk (in Form von gewöhnlichem gebrannten Kalke oder stark geglühtem Marmor) dem ächten Rothwein zugesetzt, so entsteht eine braune oder mehr schmutzig-blaugraue Farbe, die allmälig auch in Braun übergeht. Seltner beobachtet man vorübergehend das Auftreten einer grünlichen Färbung, die dann sehr bald wieder verschwindet.

Heidelbeersaft wird durch Aetzkalk zunächst intensiv blau gefärbt, welche Färbung einige Zeit anhält, dann allmälig in Grün übergeht. Der Malvenfarbstoff zeigt auf Kalkzusatz meistens sofort eine grüne Färbung.

Der Farbstoff der Kermesbeere wird vollständig zerstört und wird gelb.

Ebenso wird Fuchsinlösung durch Aetzkalk sofort entfärbt. Die bei Heidelbeersaft, Malven entstehenden blauen oder grünen Färbungen gehen nach längerem Stehen ebenfalls in eine schmutzigbraune Farbe über.

[Ich verweise bei dieser Gelegenheit auf die Mittheilung von J. Nessler (Landwirthschaftliches Wochenblatt des Grossherzogthums Baden. 1876. No. 10), welcher die Anwendung von Kalk und Kreide ebenfalls empfiehlt und in eingehender Weise diese Frage des Verhaltens der verschiedenen Farbstoffe, die zum Färben des Rothweines benutzt werden, bespricht.]

Kohlensauren Kalk (Kreide) halte ich ebenfalls, wie Nessler uns schon mittheilte, für sehr geeignet zur Erkennung der betreffenden Farbstoffe. Dessen Anwendung scheint nach wiederholten Versuchen von mir sich in sehr einfacher Weise zu gestalten. Wird nehmlich ein Stück viereckiger Kreide (wie dieselbe als Tafelkreide verkauft wird) an irgend einer Stelle wiederholt mit einigen Tropfen des zu prüfenden Weins oder der betreffenden Flüssigkeit befeuchtet, so treten die charakteristischen Färbungen sehr schön auf und sind deutlich in der weissen Umgebung zu erkennen. Ein Tropfen der Flüssigkeit genügt meistentheils, um die Erscheinungen wahrzunehmen, die in folgender Weise auftreten:

1) Heidelbeersaft oder mit Heidelbeersaft gefärbter Wein färben sich, auf Kreide gebracht: blau in's Violette spielend.

2) Lösungen von Malvenfarbstoff oder Wein, mit Malven gefärbt, färben sich, auf Kreide gebracht: blau oder grün oder beide Färbungen nebeneinander.

3) Kermesbeerensaft bleibt, auf Kreide gebracht, unverändert.

4) Fuchsinlösungen werden, ebenfalls mit Kreide in Berührung gebracht, nicht verändert, worauf übrigens schon E. Mach aufmerksam machte.

5) Aechter Wein nimmt eine braune oder schiefergraue Färbung nach kurzer Zeit an und verhält sich überhaupt ähnlich wie bei der Probe mit gebranntem Kalke.

Für unsere deutschen Verhältnisse bleiben bei der Prüfung der Rothweine vor Allem beachtenswerth die Farbstoffe der Heidelbeeren und Malven, weniger der Kirschen, kaum der Kermesbeeren, die nur in südlichen Ländern, besonders Spanien, Südfrankreich etc. noch willkommenes Material zum Färben der Weine sind, ebensowenig das Fuchsin.

Aus diesem Grunde mögen die Weinproducenten, -Fabrikanten, vor Allem Consumenten dieser verhältnissmässig einfachen Proben gedenken, die überall dort gute, verlässige Resultate geben, wo die Zusätze dieser Farbstofflösungen zum Weine, sei es um die Färbung zu vermehren oder weisse Weine roth zu färben, in nicht zu kleiner Quantität gemacht werden, eine Erscheinung, die in der Praxis kaum vorkommen wird, da überall dort, wo man einmal färbt, mit grösseren Quantitäten gearbeitet werden wird.

Zudem sind die beiden Proben, mit Kreide und gepulvertem gebrannten Kalke, auch für den Laien leicht auszuführen. Bezüglich der Probe mit Kreide wird es wohl kaum einer weiteren Erklärung bedürfen; die Probe mit gepulvertem, gebranntem Kalke kann sehr leicht in der Weise vorgenommen werden, dass man eine kleine Messerspitze voll gebrannten Kalk in ein kleines Weinglas (Liqueurglas) oder Cylinderglas schüttet und den zu prüfenden Wein zugiesst, und zwar unter Umrühren mit einem Löffel, Holz- oder Glasstäbchen.

J. Nessler hat die Kalk- und Kreideprobe in ihrer Zuverlässigkeit bei ächten, badischen Rothweinen, sowie französischen Rothweinen, St. Estèphe, Macon, von Montpellier, Nimes und dem Departement Tarn bestätigt. Ich hatte Gelegenheit, meine Versuche anzustellen, mit französischen Roth-

weinen, Chauteau Margaux, Chateau Narsac, Médoc, sowie mit ächten badischen Rothweinen, einer Rothweinsorte der Pfalz, „Grävenhäuser,“ ächten rothen Aarweinen und einer ächten Sorte „rother Leisten“ und fand überall, dass mit Kreide oder gebranntem Kalke niemals eine blaue oder dauernd grüne Färbung eintritt.

Höchst wünschenswerth bleibt es aber jedenfalls, dass dieselben Proben einer eingehenden Prüfung auch bei anderen Rothweinsorten unterzogen werden, namentlich auch Rothweine von verschiedenem Alter Verwendung dabei finden.

Noch halte ich ausserdem der Mittheilung werth das Verhalten der ächten Rothweine, sowie der vergohrenen Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, sowie Fuchsin, gegen einige Reagentien, die da und dort empfohlen zur Erkennung, andererseits wieder verworfen werden.

Diese Reagentien sind: eine concentrirte Lösung von Aetzkali, Ammon (Salmiakgeist), eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) in concentrirter Form, Amylalkohol und nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure).

Ich lasse die Resultate in tabellarischer Uebersicht folgen:

	Wasserstoff (Zink und Salzsäure)	Ammon	Actzkali (concentrirt)	Schwefelsaures Kupferoxyd	Amylalkohol
Malvenfarbstoff	entfärbt nach kurzer Zeit	färbt grün, allmählig in Gelb übergehend.	braune Farbe	färbt intensiv blau.	löst beim Schütteln viel Farbstoff mit rother Farbe, an den Berührungsschichten violett sich ausscheidend.
Kermesbeerensaft (Phytolacca)	entfärbt nach Verlauf von 12 Stunden, auch in concentrirter Form	färbt sofort gelb.	färbt sofort gelb.	färbt dunkelbraun in's Grüne übergehend.	löst nicht die geringste Spur des Farbstoffes.
Heidelbeerensaft	entfärbt sehr langsam; erst nach 12—24stündiger Einwirkung von Wasserstoffgas	färben zuerst violett, das aber allmählig in roth und endlich in Braun übergeht.		färbt prachtvoll violett.	nimmt fast allen Farbstoff auf unter intensiver Färbung.
Fuchsin	entfärbt sofort	Entfärbung.	Entfärbung.	—	Ebenso.
Aechter Rothwein	entfärbt ebenfalls nach längerer Einwirkung	verändert die Farbe allmählig zu braun.	verhält sich wie Ammon.	bewirkt zuerst keine Veränderung, dann allmählig Uebergang zu braun.	nimmt kleine Mengen Farbstoff auf u. färbt sich roth.

Höchst auffallend war ferner, dass Wasserstoff, (d. i. Zink und Salzsäure) jungen Rothwein (1875) sehr rasch entfärbte, während ältere (1865) äusserst langsam und nie vollständig die Entfärbung zeigten.

Dass mit diesen Mittheilungen das chemische Verhalten des Weinfarbstoffes, sowie der zur Verfälschung des Rothweins dienenden Farbstoffe noch lange nicht festgestellt ist, liegt klar vor Augen. Jedenfalls trägt aber die letzte tabellarische Uebersicht dazu bei, Unzuverlässigkeit mancher Proben, seiner Zeit empfohlen, klar zu legen. Mögen Interessenten und Forscher neuerdings durch diese Worte veranlasst werden, auf diesem Gebiete zuverlässige Erfahrungen zu sammeln, dazu geeignet, die chemische Beschaffenheit des Weinfarbstoffes, so wie der übrigen, in Frage kommenden Farbstoffe aufzuklären und absolut sichere Unterscheidungsmerkmale festzustellen.

Mit grossem Interesse haben wir daher vor Allem auch den weiteren Mittheilungen von J. Nessler entgegen zu sehen, die er uns in Aussicht stellt.

Ueber die betrügerische Färbung der Weine.

Von Arm. Gautier.*)

Seit einigen Jahren verbreitet sich das künstliche Färben der Weine, welches bisher nur in den grossen Städten wie Paris, wo die Stadtzölle sehr hoch sind, ausgeübt wurde, auch in den Productions-Districten und nimmt dergestalt zu, dass die Preise der dazu dienenden Materialien, wie Cochenille, Malven, die Fuchsin-Abfälle etc., bedeutend gestiegen sind. Dieses bedauerliche Verfahren hat weniger zum Zweck, den rothen Weinen eine lebhaftere Farbe zu ertheilen, als ihnen im Verhältniss zu der Intensität der fremden Farbe

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris, 18 H, XXV. No. 10, 11 und 12. S. 435, 483 und 530.

Wasser zuzusetzen, um dann ihren geschwächten Gehalt an Weingeist durch letztern wieder zu verbessern. Das ist aber nicht der einzige Nachtheil, welcher daraus entspringt. Von den gebräuchlichen Farbstoffen sind allerdings einige ganz harmloser Natur, andere hingegen sind schädlich, giftig oder purgirend, wie z. B. der Alaun, welcher zur Herstellung gewisser Tincturen dient, die sehr häufig stark arsenikalischen Fuchsin-Abfälle, der drastische Saft der Phytolacca decandra, etc.

Es schien mir daher nicht überflüssig, ein Verfahren ausfindig zu machen, eine jede dieser Fälschungen zu erkennen, aber nicht in der Weise, wie es bis jetzt fast allgemein geschehen ist, nemlich durch Reagiren auf die in schwachem Weingeist oder in weissem Wein gelösten Farbstoffe, sondern in dunkelrothen Weinen und in so kleiner Quantität, dass die fremde Farbe nur 12 bis 20 Procent der ganzen Farbe der Flüssigkeit beträgt.

Es ist mir in vielen Fällen gelungen, die verwickeltere Frage der Bestimmung eines Gemisches von 2 oder 3 fremden Farbstoffen im Weine zu lösen, denn man wendet ziemlich allgemein diese Kunstgriffe an, entweder um ein befriedigendes Colorit zu erzielen, oder um den Chemiker irre zu führen. Endlich habe ich meine Versuche mit ächtem Weine*) von den verschiedensten Reben und von 4 bis 18monatlichem Alter**) wiederholt, um mich vor Irrungen zu bewahren, welche aus den schwachen Variationen, denen die natürliche Farbe des Weines mit der Zeit oder je nach der Mutterpflanze unterliegt, entstehen könnten. Nachdem auf diese Weise die Bahn geebnet war, wieder-

*) Die südlichen Weine habe ich theils selbst bereitet, theils von unserm tüchtigen Landwirth H. Marès erhalten. Die Burgunder Sorten waren eigenes Gewächs des Herrn Bouchardat. Die Bordeaux-Sorten waren ächte Carbenets, vermischt mit ein wenig Verdot und Malbec.

**) Das ist die Periode, während welcher die wichtigsten Geschäfte abgeschlossen werden. Die später zum Verkauf gelangenden Weine gehören zu den sehr edlen, welche man im Allgemeinen nicht verfälscht oder die man nur verschneidet.

holte ich die zahlreichen Reactionen, welche die Chemiker zur Characteristik der rothen Weine und zur Erkennung der fremden Zusätze angegeben haben. Sehr viele dieser Reactionen musste ich als zweifelhafte oder ganz irrige verwerfen, und neue, bessere zu ermitteln suchen, was mir auch gelungen ist.

§ I.

Farbstoffe, welche zum Färben der Weine angewandt werden.

Es sind vorzüglich folgende:

Die schwarzen Blüthen der Althaea rosea, welche hauptsächlich aus Deutschland kommen. Sie geben an Wasser ihren schönen dunkel weinrothen Farbstoff ab. Ihr Preis ist seit einigen Jahren bedeutend gestiegen.

Die Beeren von Sambucus nigra, deren tief braunrother Saft weinroth wird, wenn er gährt und Säuren auf ihn wirken. Man wendet ihn häufig im nördlichen und südlichen Frankreich, in Portugal und Spanien an. Man belebt seine Farbe mit Weinsteinsäure, aber noch öfter mit Alaun. — Die Beeren von Sambucus Ebulus enthalten einen ähnlich, aber noch dunkler gefärbten Saft, und dienen häufig statt des ersteren. Beide Säfte wirken in grössern Gaben abführend. — Der Saft der Beeren von Ligustrum vulgare ertheilt dem Weine eine karmoisinrothe Farbe, wenn er demselben frisch, und eine tief weinrothe Farbe, wenn er nach erfolgter Gährung ihm zugesetzt wird. In Frankreich benutzt man diese Beeren wenig.

Die Beeren der Phytolacca decandra, einer schönen nordamerikanischen, jetzt in Europa acclimatisirten und in Frankreich, Italien, Portugal, besonders aber in Elsass und Würtemberg cultivirten Pflanze, enthalten einen prächtig violett-rothen Saft, der stark purgirend wirkt, und desshalb im südlichen Frankreich immer weniger gebraucht wird.

Die Beeren des Vaccinium Myrtillus, deren Saft frisch blau violett, und aus den trocknen Früchten oder nach vorhergegangener Gährung tief violettroth erscheint. Man

macht davon oft in Paris und besonders in der Schweiz Gebrauch, aber nicht in den grossen Weinproductions-Districten, und aucl. nur zum Färben weisser Weine.

Der Saft der rothen Rüben, frisch sehr schön violettroth, aber rasch und besonders durch Gährung sich entfärbend und dann vom Ansehn eines alten Weines. Man wendet ihn jetzt fast gar nicht mehr allein an, sondern nur zur Maskirung des Fuchsins oder der Cochenille.

Der Absud des Campecheholzes, mit kalkigem Wasser bereitet von schön violettrother Farbe, ertheilt im Allgemeinen den Weinen oder dem Weingeist nur eine tief weinrothe (rancio) Farbe. Man scheint davon in Paris zur Darstellung aller Arten Weine Gebrauch zu machen. Jungen Weinen ertheilt er ein altes Ansehn.

Der weingeistige Auszug des Brasilienholzes oder Fernambukholzes, dunkel gelblich roth, violett bei Gegenwart reiner oder kohlensaurer Alkalien, wird wie der vorige benutzt. In den grossen Productions-Districten macht man von Campeche- und Fernambukholz keinen Gebrauch.

Die Cochenille (Carmin, Carminlack, ammoniakalischer Carmin) dagegen wird gegenwärtig massenhaft verwendet. Man verkauft sie theils in Form von Fladen (galettes; gepulverte Cochenille mit Ammoniakliquor behandelt und dann zu Massen gepresst), theils als dicke Solution. Besonders im südlichen Frankreich bedient man sich derselben, um den Ton derjenigen Weine zu erhöhen, welche zur Fälschung der Burgunder und Bordeaux-Weine dienen.

Das Fuchsin, die Rosanilinsalze, die Anilinroth und Violett, oft arsenhaltig, werden in grossem Maassstabe angewendet, und zwar für sich oder mit gelben und rothen Farbstoffen vermischt, um die Lebhaftigkeit ihres Tons zu dämpfen oder ihr Verhalten zu maskiren. Das Granat, ein Nebenproduct der Fuchsin-Bereitung, und noch vor ein paar Jahren fast werthlos, steht gegenwärtig, wegen seiner immer mehr sich ausbreitenden Anwendung zur Fälschung der Weine, in gutem Preise. Es ist ein Gemenge von Mauvanilin, Chrysotoluidin, Fuchsin und einer unbestimmten granatbraunen

Farbe. Es giebt dermalen wenige unter einem beliebigen Namen (Caramel, Colorine, färbende Flüssigkeiten etc.) zum Färben der Weine ausgebotene Substanzen, welche nicht Fuchsin-Abfälle, vermischt mit Extract von rothen Rüben, Cochenille-Product etc., enthalten.

Der teigige Indigocarmin oder das Coerulin ertheilt den schweren Weinen, in sehr kleiner Quantität zugesetzt, eine noch tiefere Farbe. Man macht davon besonders in den wärmsten Districten des südlichen Frankreichs viel Gebrauch.

Das Fuchsin, die Cochenille, die Malve, die Fliederbeere, der Indigo, für die sehr dunkeln Weine, das sind nach dem Grade der Wichtigkeit die am häufigsten angewandten Farbstoffe. Die übrigen Färbemittel können von dem Experten zwar ebenfalls aufgesucht werden, aber man wendet sie, wenigstens in den Productionsländern, seltener an. Die meisten dieser letztern Färbemittel ertheilen den Weinen eine gesättigt rosige, rothe oder violette Farbe, die jedoch meist nicht sehr haltbar ist. In derartig behandelten Weinen lagern sich die fremden Materien bald wieder ab und reissen dabei auch einen Theil des natürlichen Farbstoffs mit nieder. Der Käufer bekommt daher häufig eine Waare, welche mit der ersten Probe nicht übereinstimmt und zu allerlei Differenzen mit dem Lieferanten führt. Besonders die Cochenille, das Fuchsin und der Indigo besitzen die Eigenschaft, sich bald wieder auszuscheiden und einen Theil der natürlichen Weinfarbe mit niederzuschlagen.

§ II.

Characteristische Reactionen der Farbe der Weine.

Das Verhalten des Farbstoffes der rothen Weine variirt ein wenig je nach der Verschiedenheit der Traubensorte, aber mehr je nach dem Alter des Weines. Diejenigen Reactionen, welche ich hier anführen werde, beziehen sich besonders auf die Weine des südlichen Frankreichs, Burgunds und der Gironde, und zwar solcher von 5 bis 18 Monate Alter, weil

sie, wie schon oben bemerkt, hauptsächlich während dieser Zeit Gegenstand des Handels sind.

Kohlensaures Natron. In diesem Salze, als sehr verdünnte Lösung angewandt, habe ich ein vorzügliches Reagens erkannt, nicht nur zur Erkennung gewisser Fälschungen, sondern auch, in Verbindung mit dem doppeltkohlensauren Natron, darunter verschiedene, sehr ähnliche Farbstoffe ausfindig zu machen. Während nemlich der Attich, Hollunder, Hartriegel, die Malve durch kohlensaures Natron grün oder graublau werden, behalten die Heidelbeere, Kermesbeere und rothe Rübe ihre rosenrothe oder violette Farbe. Andererseits wird auch durch doppeltkohlensaures Natron die Malve grün, nicht aber der Attich und der Hollunder.

Setzt man zu 1 C. C. natürlichem Rothwein 5 C. C. einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron (1 : 200),*) so wird er je nach dem Alter und der Herkunft grünlich grau, grünlich oder bläulichgrün. Kommt die Weinfarbe wieder zum Vorschein, so bringen einige weitere Tropfen des Reagens sie zum Verschwinden. Zuweilen z. B. bei den 5—19 monatlichen Weinen von aramon und einer Mischung von aramon und petit Bouschet, verblieb, ungeachtet eines Ueberschusses des Reagens und trotz Erwärmens, eine weinige oder Lila-Farbe. Der Wein teinturier giebt mit der Sodalösung eine dunkel bläulich grüne Farbe, welche beim Erwärmen dichroisch kastanienbraun wird. Dieselbe Farbe entsteht in denselben Sorten mit doppeltkohlensaurem Natron, sowie mit Borax.

Sämmtliche nachfolgende Reactionen sind mit, nach dem später mitzutheilenden Verfahren geschöntem (collé) Wein, oder mit solchem Wein angestellt, der vorher mit dem 5 bis 10fachen Volum Wasser bis zur rosenrothen Farbe verdünnt worden war, damit man die Erscheinungen, welche 1 oder 2 Minuten nach dem Zusatze des Reagens eintreten, besser beobachten kann.

*) Man muss meine Vorschriften zur Bereitung der Reagentien genau befolgen, wenn man brauchbare Resultate erwarten will.

Doppeltkohlensaures Natron mit Ueberschuss an Kohlensäure. Gleiche Volumina verdünnter Wein und dieses Reagens, welches 8 g. in 100 g. Lösung enthält, geben eine schwach trübe Mischung von eisengrauer Farbe mit bouteillengrünem Stich. Der Wein teinturier wird dadurch dunkelgrün, der aramon bräunlich weinroth, der mit petit Bouschet gemischte aramon lila und bei 100° braun wie Theeaufguss.

Borax. Die bei + 15° C. gesättigte Lösung desselben ertheilt dem verdünnten oder auch nur das doppelte Volum Wasser enthaltenden Rothwein eine bläulichgraue, der Leinblüthe ähnliche Farbe, oder eine schwach grünlich graublaue (16 Monate alter pinot und 5 Monate alter carignane), oder eine grünliche (carignane), oder eine bläulich graue mit schwachem Stich in's Violette (18 Monate alter carignane), oder ein schönes Lila (aramon rein oder petit Bouschet gemischt). Die Farbe muss bei durchfallendem Lichte betrachtet werden, nicht von unten nach oben oder von oben nach unten. Dieses von Moitessier empfohlene Reagens hat vor den bereits genannten das voraus, Färbungen hervorzubringen, welche wenigstens einige Stunden lang sich halten.

Ammoniak. Ich bediene mich einer Mischung von 10 C.C. gewöhnlichem Ammoniakliquor und 90 C.C. Wasser. 1 Volum dieser Mischung ertheilt 1 Vol. Wein von den tief gefärbten südlichen Sorten eine erst grünlichblaue, dann bouteillengrün, grünlichgelbe und grünlich graublaue Farbe, dem aramon oder mit aramon gemischten eine Chamois- oder dem Theeaufguss ähnliche Farbe mit einem Stich in's Lila, denn der Farbstoff des aramon unterscheidet sich am meisten von dem der gewöhnlichen Weine. Diese Farben sind selbst noch bei grösserer Verdünnung wahrnehmbar; bei jungen Weinen neigen sie mehr in's Grüne. Wenn man gleich einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak anwendet, so nehmen die ein Jahr und darüber alten Weine die Farbe abgestorbener Blätter, die 2 bis 5 Monate alten eine eichengrüne

Farbe an. Allmälig bräunt sich dann das Gemisch, und bleibt zuletzt gelbbraun.

Ist der Wein sehr dunkel, ins Violette oder Bläuliche ziehend, wie die Roussillons, hat ferner die Traube den höchsten Grad der Reife erreicht, und man wendet das flüchtige Alkali concentrirter an, so bewirkt der erste Tropfen desselben eine blaue Färbung, zuweilen auch einen blauen Niederschlag, dann geht, wie oben, das Colorit ins Grünliche und Braune über. Bei sehr jungem Weine muss zur Hervorbringung dieser Erscheinungen etwas mehr Alkali genommen werden.

Schwefelammonium mit Ueberschuss an Ammoniak, von Filhol empfohlen, und durch Mischung von 8 C.C. Schwefelammonium mit 10 C.C. Ammoniakliquor und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 Liter bereitet. Man setzt es dem Weine in gleichem Volum zu und filtrirt. Bei einem Wein erscheint das Filtrat grünlich, beim gefälschten lila oder bläulich. Ich bin von diesem Reagens wenig befriedigt worden.

Barytwasser. Gleiche Volumina in der Kälte gesättigten Barytwassers und geschönten oder verdünnten Weins geben im Filtrat, welches olivengrün, schmutzig grünlich gelb, madeirabraun (teinturier) oder wie alter Branntwein (18 Monate alter aramon) aussieht. Das Filtrat wird durch Sättigen mit Essigsäure rosaroth, mit Ausnahme des teinturier, welcher nach dem Sättigen chamoisfarben bleibt, und des aramon, welcher hell gelblichgrün wird. Bei Fernambuk oder Campeche wird die Flüssigkeit rothbraun oder gelbbraun.

Basisch-essigsaures Bleioxyd. 2 C.C. gemischter Wein geben mit 1 C.C. Bleiessig von 15° B. einen aschgraublauen, grünlichblauen, hellgrünen Niederschlag, bei 5 Monate altem aramon einen Niederschlag von der Farbe des frisch gefällten kohlensauren Eisenoxyduls, und bei teinturier einen blaulichgrauen. Die abfiltrirte Flüssigkeit erscheint beim reinen Wein und den meisten Pflanzenfarben farblos, dagegen beim Fernambuk rosa oder lila, und beim Fuchsin

rosa. Im Widerspruch mit den meisten Autoren habe ich gefunden, dass die Farbe des auf dem Filter verbliebenen Niederschlags kein sicheres Kennzeichen darbietet, wenn das Betrugsobject nicht wenigstens 25 Proc. der Gesammtfarbe des Weins ausmacht.

Schwefelige Säure. Ich erwähne dieses Reagens nur, um einen viel verbreiteten Irrthum zur Sprache zu bringen. Es heisst nemlich, jeder Wein, dessen Farbstoff durch schwefelige Säure nicht zerstört werde, sei als gefälscht zu erklären. Allerdings werden viele organische Materien dadurch entfärbt, aber die Farbe des Weines wird dadurch eher erhöhet, und hält sich selbst bei Ueberschuss der Säure über 24 Stunden lang.

Nascirender Wasserstoff. Setzt man zu verdünntem Wein Zink und eine Spur Salzsäure, so entfärbt er sich langsam. Gewisse farbige Materien, wie Kermesbeeren, verschwinden dadurch rascher und bewirken auch eine raschere Entfärbung des Weins. Der Farbstoff der Phytolacca lässt sich mithin auf diese Weise nicht sicher nachweisen, zumal manche Weine auch unverdünnt mittelst Zink ihre Farbe verlieren.

Baryumsuperoxyd. 3 C.C. geschönten oder bis zur Rosafarbe verdünnter Wein mit 5 Tropfen einer 5 procentigen Weinsteinsäurelösung und 0,1 g. gepulvertem Baryumsuperoxyd versetzt, entfärben sich in 20 bis 24 Stunden. Attich, Flieder, Fuchsin, Fernambuk, Campeche, rothe Rübe und Cochenille behalten ihre Rosa- oder Lilafarbe länger.

§. III.

Reactionen zur Erkennung der Mischungen von Wein mit andern Farbstoffen.

Die im Vorigen angeführten Reactionen können zur Characteristik des Weinfarbstoffs dienen; wenn sie aber nicht sämmtlich eintreten, so darf man daraus noch nicht auf eine Fälschung schliessen. Lage und Alter des Weins modificiren manche Färbungen, und diese deuten dann auf fremde Einflüsse. Auch darf der Experte nicht sofort an einem Betrug

denken, wenn die eine oder andere Erscheinung ausbleibt. Ferner muss er sich hüten, nach einer einzigen, sonst allgemein zulässigen Reaction das Object als gefälscht anzusehen.*) Ein Farbstoff kann nur durch sämmtliche Reactionen sicher characterisirt werden, zumal wenn er dem Weine zugesetzt war.

Die Merkmale, welche von den meisten Autoren zur Erkennung eines jeden als Fälschungsmittel dienenden Farbstoffes angegeben sind, beziehen sich fast durchgängig auf eine Lösung desselben in verdünntem Weingeist oder in Weisswein. Auch hat beinahe alles, was über die Farben der Bleiniederschläge, der Alaunerde-Lacke etc. angegeben worden ist, um derartige Farbstoffe zu erkennen, keinen Werth und verleitet zu Täuschungen, wenn man nur auf diese Stoffe selbst reagirt, und nicht auf die damit versetzten Weine.

Ich nehme mit Balard, Wurtz und Pasteur an, dass der Betrug nur dann Beachtung verdient, wenn die fremde Farbe nicht wenigstens $^1/_8$ von der Stärke des ganzen Colorits beträgt. Meine Versuche erstreckten sich auf Proben, deren Farben-Intensität durch den fremden Farbstoff um wenigstens $^1/_8$ und um höchstens $^1/_4$ erhöhet worden ist.

Man hat sich gleich von vorn herein die Frage vorgelegt, ob es in den meisten Fällen nicht möglich sei, aus dem gefälschten Weine den fremden Farbstoff von dem natürlichen zu trennen; allein die dazu empfohlenen Methoden sind wenig brauchbar. Faurè in Bordeaux beobachtete, dass ein an Gerbstoff reicher oder mit ein wenig Gerbstoff versetzter Wein beim Schütteln mit Leim sich fast ganz entfärbt, während die rothen Säfte des Flieders, der Klatschrose, Maulbeere, Kermesbeere, des Campeche- und Fernambukholzes in das Filtrat übergehen, also auf diese Weise von dem natürlichen Farbstoffe getrennt werden.

---

*) So bekam ich oft Entfärbung mit Zink bei reinem oder mit Campeche, Cochenille oder Heidelbeeren versetztem Weine, während diese Reaction als characteristisch für die mit Kermesbeeren gefärbte Weine angegeben wird.

Ich habe den Faurè'schen Versuch mit den verschiedensten Weinen, mit oder ohne Gerbstoff, mit überschüssigem Eiweiss und unter den von Carles angegebenen Bedingungen wiederholt, ohne eine vollständige Entfärbung des Naturweins zu erzielen; aber ich habe ebenfalls beobachtet, dass durch starkes Schönen des Weines der Farbstoff, welcher sich gleich in grösserer Menge niederschlug, derjenige des Weines war, während der fremde Farbstoff im Allgemeinen nur in kleinerer Quantität abnahm, gleichwie das Schönen auf den reichlichsten Farbstoff einwirkt. In der nach dem Schönen abfiltrirten Flüssigkeit findet sich mithin das Verhältniss des fremden Farbstoffs zu dem natürlichen merklich erhöhet. Ich habe diese Beobachtung bei meinem Verfahren zur Ermittlung der fremden Farbstoffe im Wein benutzt, aber nicht wie meine Vorgänger, um sie direct an der Farbe des Filtrats zu erkennen, sondern um in fast allen Fällen die Reagentien auf die so vom natürlichen Farbstoffe grösstentheils befreite und dadurch an dem fremden Farbstoffe verhältnissmässig reicher gewordene Flüssigkeit einwirken zu lassen, weil dann die Erscheinungen augenfälliger hervortreten.

Um aus dem Weine die fremden Farbstoffe abzuscheiden, setzte man einige Hoffnung auf die Verschiedenheit ihrer Diffusions-Coëfficienten von dem des Weinfarbstoffs. Schrader empfiehlt, mittelst eines Fadens den in einer enghalsigen Flasche enthaltenen Wein auf den Boden eines mit destillirtem Wasser gefüllten Glasgefässes langsam herabfliessen zu lassen. War der Wein künstlich gefärbt, so verbreiten sich nach ihm die fremden Farben im Allgemeinen rascher als die des Weins. Zwei vergleichende Versuche mit natürlichem und verdächtigem Wein können allerdings einige Winke geben. Nimmt man mit einer Pinzette die äussersten Schichten der gefärbten Zone weg, so kann man darin einen grösseren Theil der fremden Farben vereinigt finden. Ich gestehe, dass ich aus diesem Verfahren kein befriedigendes Resultat erlangen konnte.

Nach Dr. A. Facon soll sich reiner Rothwein durch Schütteln mit seinem gleichen Gewichte gepulverten Braun-

steins entfärben, gefälschter dagegen ein rothes, rosenrothes oder violettes Filtrat geben, welches dann zur näheren Charakteristik des Farbstoffs dienen soll. Leider sind meine Proben sehr ungünstig ausgefallen, denn alle künstlich gefärbten Weine wurden entweder ganz oder bis zu Strohgelb entfärbt.

Eins der minder unvollkommnen Mittel zur Abscheidung der fremden Farbstoffe besteht darin, den Wein mit verschieden gebeizter Wolle oder noch besser Seide in Berührung zu bringen. Mehrere Farbstoffe wie Campeche, Fernambuk, Cochenille, Fuchsin, Indigo schlagen sich auf den thierischen Fasern nieder, und um so reichlicher, als man die verdächtige Flüssigkeit erneuert. Die gebräuchlichsten Beizmittel sind essigsaure Alaunerde, Alaun mit Weinstein, Zinnchlorür. Ich habe auf diese Weise einige gute Erfolge erzielt, worüber ich später berichten werde; aber es ist unmöglich, dieses Verfahren zu generalisiren, wie ich anfangs hoffte, wenigstens liess sich dadurch fast kein einziger Frucht- oder Blüthenfarbstoff erkennen. Immerhin bekam ich durch Beizen der abgesottenen Seide mit Weinsteinsäure, Fixiren der Farbe, Waschen der Probe, Trocknen bei 100° und dann folgende Behandlung mit verschiedenen Reagentien wie Ammoniak, Kalkwasser, Chlorcalcium, Chlorzink, Chloreisen, Kupfersalze, Quecksilbersalze, Zinnsalze, einige neue Erscheinungen, welche zur Charakteristik einiger Substanzen dienen konnten.

Bevor ich den von mir eingeschlagenen systematischen Gang der Untersuchung zur Entdeckung der dem Weine zugesetzten fremden Farbstoffe angebe, will ich in einer Tabelle die Färbungen beschreiben, welche diese Materien unter dem Einflusse der Reagentien im reinen Zustande und in, den natürlichen Weinen so zugesetzter Menge, dass sie $^1/_5$ der Farbe repräsentiren, annehmen. Man stellte nämlich neben dem natürlichen Weine eine mit 10 $^0/_0$ Weingeist enthaltendem Wasser bereitete Farbstofflösung von gleicher Farbentiefe her, mischte zu 4 Theilen Wein 1 Theil solcher Farbstofflösung, setzte zu der Mischung $^1/_{10}$ ihres Volums einer mit dem $1^1/_2$ fachen Volum Wasser bereiteten Eiweisslösung, schüttelte einige Minuten und filtrirte. Das jetzt an fremdem Farbstoff relativ reichere Filtrat wurde alsdann der Einwirkung der oben genannten Reagentien (kohlensaures Natron etc.) unterworfen.

Tabelle A.

Verhalten der Reagentien zu den zur Fälschung der Weine dienenden Farbstoffen, und zu den Mischungen derselben im Verhältniss von 20 Proc. mit den Weine.

(Alle Farben sind im durchscheinenden Lichte beobachtet, während die Probe auf weissem Papier stand.)

(1) Jeder Wein verhält sich je nach dem Alter und der Lage etwas anders, diese Tabelle bezieht sich auf Weine von 5 bis 15 Monaten und umfasst die Sorten carignane, pinot, teinturier und carbenet. Aramon giebt einige besondere Reactionen.

(2) Das Wort rein soll bedeuten: nicht mit Wein vermischt. Man reagirte also auf eine mit 10 Proc. Weingeist enthaltendem Wasser bereitete Farbstofflösung.

(3) Fernambuk 1 p., Wein 4 p. bedeutet, dass die Intensität der Farbe der Mischung aus 1 Th. Fernambuk und 4 Th. Wein hervorgegangen ist. Dem Gewichte nach beträgt der fremde Körper in dieser Quantität nur äusserst wenig.

Natur der geprüften Flüssigkeit.	A. Man giesst in 1 C.C. nicht geschönten Wein 3—5 C. C., je nach der Sauerheit und Farbentiefe des Weins, einer Lösung von kohlensaur. Natron (1:200).	B. Man erhitzt die vorhergehende Flüssigkeit zum Sieden.	C. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man $1\frac{1}{2}$ - 2 C. C. einer 8 procentigen Lösung von Natronbicarbonat, und beobachtet die entstand. Farbe nach 2 Minuten.	D. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man 3 C. C. einer Mischung von 10 Th. Ammoniakliquor und 90 Th. Wasser, und dann noch 5 C. C. Wasser.	E. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man 2 C. C. einer bei 15° gesättigten Barytlösung, u. filtrirt nach 15 Minuten. Die Farbe des Filtrats ist zu beobachten.	F. Die vorhergehende Flüssigkeit wird mit Essigsäure übersättigt.	G. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man, je nach der Intensität der Farbe, 3—4 C. C. einer bei 15° C. gesättigten Boraxlösung.
Reiner Wein (1)	Bläulich - grüne oder grau-grünl. Färbung, je nach den Weinen.	Die Flüssigkeit wird gelb und entfärbt sich fast. Etwaige	Dunkelgrau mit grünem und zuweilen lila Stich.	Grau blau grünlich oder grau grünlich mit lila Stich.	Schmutzig gelb mit grünem Stich.	Sehr schwach rosenroth, mitunter fast farblos.	Graublau oder grünlich, leinblumenfarbig; zuweilen etwas

1 Thl. (3) Wein 4 Thl.	lila kastanienbraun.			oder kastanienbraun.		oder blassgelb.	
Reine Campeche	Purpurroth oder violett.	—	Rosa weinroth.	Lila violett; das Violett tritt durch überschüssiges Reagens zurück, und kommt beim Erhitzen wieder.	—	—	Rosaweinroth.
Campeche 1 Th. Wein 4 „	Dieselben Färbungen wie der reine Wein.	Lila oder violett weinroth.	Dunkelgrau grünlich.	Grau grünlich.	Schmutzig grünlich gelb.	Schwach rosaroth.	Graublau, leinfarbig, schwach ins Kastanienbraun.
Reine Cochenille	Lila.	—	Lila.	Lila violett.	—	—	Lila.
Cochenille 1 Th. Wein 4 „	Grau leinfarben oder grau mit Lilastich.	Das Grau mit Lilastich bleibt.	Grau mit lila oder violett.	Graugrünlich oder graubraungrünlich.	Schmutzig grünlich gelb.	Schön rosenroth.	Lila oder graubläulich mit Lilastich.
Reines Fuchsin	Rosa.	—	Rosa.	Rosa. Ueberschüssiges Reagens entfärbt.	—	—	Rosa.
Fuchsin 1 Th. Wein 4 „	Graugrünlich, zuweilen mit Lilastich.	Rosaviolett oder rosalila verschwinden.	Rosaweinroth.	Graugrünlich mit oder ohne Stich in Rosa.	Schmutzig.	Schön rosaroth.	Grau bläulich mit lila, letzteres mitunter sehr schwach.

Natur der geprüften Flüssigkeit.	A. Man giesst in 1 C. C. nicht geschönten Wein 3—5 C. C., je nach der Sauerheit und Farbentiefe des Weins, einer Lösung von kohlensaur. Natron (1 : 200).	B. Man erhitzt die vorhergehende Flüssigkeit zum Sieden.	C. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man $1^1/_2$-2 C. C. einer 8procentigen Lösung von Natronbicarbonat, und beobachtet die entstand. Farbe nach 2 Minuten.	D. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man 3 C. C. einer Mischung von 10 Th. Ammoniakliquor und 90 Th. Wasser, und dann noch 5 C. C. Wasser.	E. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man 2 C. C. einer bei 15° gesättigten Barytlösung, u. filtrirt nach 15 Minuten. Die Farbe des Filtrats ist zu beobachten.	F. Die vorhergehende Flüssigkeit wird mit Essigsäure übersättigt.	G. Zu 2 C. C. geschöntem Wein setzt man, je nach der Intensität der Farbe, 3—4 C. C. einer bei 15° C. gesättigten Boraxlösung.
Reine Kermesbeeren.	Rosa violett.	—	Rosa violett.	Rosa violett.	—	—	Rosaviolett.
Kermesbeere 1 Theil, Wein 4 Thl.	Dunkel violett oder lila.	Grüngelb mit Stich ins Kastanienbraun, was mit Vermehrung des Kermesroths zunimmt.	Rein lila.	Dunkelgrau mit Stich ins Kastanienbraun oder Lila.	Schmutzig grünlich gelb.	Schön rosa.	Lila oder graublau mit Stich ins Lila.
Reine Malve.	Dunkel bouteillengrün.	—	Dunkel grünlichgrau.	Bouteillengrün.	—	—	Dunkel theeaufgussfarben.
Malve 1 Theil, Wein 4 „	Grünlich bläulich oder graugrünlich.	Entfärbt sich theilw. schwach grünlich m. grau.	Grau mit Stich ins Grün oder Grau.	Bouteillengrün mit grau.	Schmutzig grünlich gelb.	Kaum rosaroth.	Grünlich graublau.
Rothe Rübe, rein.	Rosaroth oder altrothweinroth (rancio) bleibend.	—	Rosaroth oder altrothweinroth, bleibend.	Gelb von alter, rosenroth von frischer Rübe.	—	—	Rosa od. altrothweinroth, je nach dem Alter des Aufgusses.
Rothe Rübe 1 Theil	Gelblichgrau v. gegohr. schwach	Neigung z. Entfärbung v. alter,	Röthlich gelb oder braun lila.	Schmutzig gelblichgrau m. Stich	Hellgelblich.	Gelblich oder zwiebelroth,	Grau von frischer Rübe mit

Hollunder 1 Theil Wein 4 Thle.	graue, dann ins bläulichgrüne übergehend. Trübe grün mit Stich in lila.	Dunkelgrünlichgrau.	Erst lila, dann rasch grau mit blaugrün.	Schmutzig grünlich grau.	Schmutzig grünlich gelb.	Rosenroth.	Lila oder grünlich graublau.
Reiner Attich.	Bouteillengrün mit grau.	—	Weinroth.	Bouteillengrün, dunkel.	—	—	Portweinroth.
Attich 1 Theil Wein 4 „	Grün mit Stich in lila oder grünlichgrau.	Abnahme des Grün.	Lila mit grau, oder grau mit Kastanienbraun.	Dunkelgrün mit grau, m. Stich in Kastanienbraun.	Hell grünlich gelb.	Kaum rosaroth.	Lila.
Reiner Hartriegel.	Dunkelgrün.	—	Dunkelgrau mit Stich in Kastanienbraun.	Dunkelgrün.	—	—	Schmutzig rosaroth.
Hartriegel 1 Theil Wein 4 Thl.	Dunkelgrün oder grünlich grau.	Wird schmutzig gelb.	Grünlichgrau.	Bläulich, grünlichblau oder grünlichgrau, je nach der Lage.	Gelblich mit etwas grün.	Kaum rosaroth.	Grünlich graublau mit Stich in Lila.
Reine Heidelbeere.	Weinroth. Mehr Reagens macht grau lila, noch mehr grau mit Stich in Lila.	Wird gelblich grau.	Lila. Mehr Reagens macht rasch grau mit etwas roth.	Kastanienbraun im durchfallenden, grau bouteillengrün im auffall. Lichte.	—	—	Schmutzig gelb mit Lila.
Heidelbeere 1 Theil Wein 4 Thl.	Gelblich grau mit Stich in Lila oder Rosa.	Wird dunkelgrau.	Matt gelblich grau, oft mit Stich in Roth.	Gelblich grau oder grünlich grau.	Grünlich gelb.	Schwach rosa.	Grau mit Stich in Lila.
Reiner Indigo.	Blau.	—	Blau in grün.	Blau; entfärbt sich nach u. nach.	Grün, dann allmäl. Entfärbung.	—	Blau.
Indigo 1 Theil Nichtgeschönter Wein 4 Th.	Grünlich blau.	Wird gelb.	Bläulich oder grünlichblau.	Eichblattgrün.	Schmutzig grau grün.	Rosaroth.	Bläulichgrün.

Natur der geprüften Flüssigkeit.	H. Zu 4 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. 10procentige Alaunlösung u. 1 C.C. 10 procentige Sodalösung, schüttelt und filtrirt. Farbe des unlöslichen Lacks.	K. Farbe des in der vorigen Operation erhaltenen Filtrats.	L. Zu 2 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. Bleiessig von 15° B., schüttelt und filtrirt. Farbe des Niederschlags.	M. Farbe des in der vorigen Operation erhaltenen Filtrats.	N. Zu 1 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. essigsaure Alaunerde v. 2°. Farbe der Flüssigkeit.	O. Zu 1 C.C. geschöntem Wein setzt man 4 Tropfen Kali-Aluminat, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Alaunerde in Kalilauge mit Alaun. Die Mischung wird filtrirt.	P. Zu 1 Decig. Baryumsuperoxyd setzt man 5 Tropfen einer 5 procentigen Lösung von Weinsteinsäure, dann 3 C.C. geschönten Wein. Man beobachtet die Farbe der Flüssigkeit nach 18 Stunden.
Reiner Wein (1)	Bläulich grüner oder grünlicher Lack.	Bouteillengrün, klar. Von einigen Lagen fast farblos.	Graugrünlich blau, selten apfelgrün oder gelblich grün.	Farblos.	Lila weinroth. Von aramon fast farblos.	Lila schwach rosa, fast farblos.	Kaum rosa. Spurweise orange in Berührung mit dem BaO^2.
Reiner Fernambuk.	—	—	Lila braun.	Mit überschüssigem Bleiessig gekocht, johannisbeerroth.	Behält seine ursprüngliche Farbe.	—	—
Fernambuk 1 Theil Wein 4 Thl.	Lila mit Stich in Rosa.	Grau mit Stich in Kastanienbraun.	Graublau mit gelb oder roth.	Farblos oder sehr schwach röthlich.	Weinroth oder rosa.	Zwiebelroth schwach rosa.	Gelb ohne rosa selbst nach 10 Stunden. Starker orange Niederschlag in

Campeche 1 Theil Wein 4 Thle.	Bläulichgrün mit violettem Stich, beim Trocknen violetter werdend.	Hell bouteillengrün.	Violettblau.	Farblos oder sehr schwach gelblich.	Violett oder lila.	Rosa violett.	Wie das vorige Gemisch.
Reine Cochenille.	Rosa.	Rosa in verschiedenen Nüançen.	Dunkel violett lila.	Lila, fast farblos.	Lila rosa.	Rosa lila.	—
Cochenille 1 Theil Wein 4 Thl.	Bläulich, schwach rosa.	Rosa lila.	Graublau, Hellgrün.	Farblos.	Lila weinroth.	Rein rosa.	Rosa mit Stich in Orange bei der Berührung mit dem BaO^2.
Reines Fuchsin.	—	—	Kein Niederschlag.	Rosa.	Rosa.	Rosa.	—
Fuchsin 1 Thl. Wein 4 „	Bläulich oder grünlich, schwach rosa.	Hellgrün.	Graublau, zuweilen mit Stich in Rosa.	Rosa.	Lila oder rosa.	Rein rosa.	Kaum rosa. Orange Absatz in Berührung mit dem BaO^2.
Reine Kermesbeere.	Violett.	—	Stich in Violett kastanienbraun, im Ueberschuss löslich und sich dabei verändernd.	Farblos, wenn kein Ueberschuss, gelb rancio, wenn ein Ueberschuss des Bleiessigs angewandt ist.	Rosa violett.	—	—
Kermesbeere 1 Theil Wein 4 Thl.	Bläulich grün oder grünlich; leicht rosa mit mehr Kermesbeere.	Lila.	Grau blau grünlich.	Farblos oder schwach rosa.	Lila weinroth oder rein lila.	Lebhaft rosa.	Rein rosa. Orange Absatz in Berührung mit dem BaO^2.

Natur der geprüften Flüssigkeit.	H. Zu 4 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. 10 procentige Alaunlösung u. 1 C.C. 10 procentige Sodalösung, schüttelt und filtrirt. Farbe des unlöslichen Lacks.	K. Farbe des in der vorigen Operation erhaltenen Filtrats.	L. Zu 2 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. Bleiessig von 15° B., schüttelt und filtrirt. Farbe des Niederschlags.	M. Farbe des in der vorigen Operation erhaltenen Filtrats.	N. Zu 1 C.C. geschöntem Wein setzt man 1 C.C. essigsaure Alaunerde v. 2°. Farbe der Flüssigkeit.	O. Zu 1 C.C. geschöntem Wein setzt man 4 Tropfen Kali-Aluminat, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Alaunerde in Kalilauge mit Alaun. Die Mischung wird filtrirt.	P. Zu 1 Decig. Baryumsuperoxyd setzt man 5 Tropfen einer 5 procentigen Lösung von Weinsteinsäure, dann 3 C.C. geschöntem Wein. Man beobachtet die Farbe der Flüssigkeit nach 18 Stunden.
Reine Malve.	—	—	Dunkelgrün od. bläulich.	Farblos.	Lila, durch ein. Ueberschuss verdunkelt.	Dunkelgrün durch übersch. Reagens.	—
Malve 1 Theil, Wein 4 „	Bläulich grün oder grünlich.	Hell bouteillengrün.	Grünlichblau.	Farblos.	Violettblau.	Rosa violett.	Blassgelb, kaum rosa. Starker Orange Absatz mit BaO^2.
Rothe Rübe.	—	—	Rosa m. frischer, gelb rosa mit alter Rübe, der Niederschl. wird a. d. Luft orange.	Farblos.	Behält die Farbe, verdunkelt sich aber.	Durch überschüssiges Aluminat wird die Farbe gelb madeirabraun.	—
Rothe Rübe 1 Theil, Wein 4 Thl.	Hellgrün.	Weinroth mit frischer, gelblich mit alter Rübe.	Hell bläulich grün, gelblich oder roth.	Schwach gelblich.	Hell lila.	Zwiebelroth.	Fleischroth. Starker Orange Absatz mit BaO^2.
Reiner Hollunder.	—	—	Dunkelgrün.	Farblos.	Rein violett.	Dunkel grau lila, durch übersch.	—

Attich 1 Theil, Wein 4 „	Dunkel blau violett.	Hell bouteillengrün.	Blau grünlich.	Farblos.	[illegible] oder lila.		in Kastanienbraun. Orange Absatz mit BaO^2.
Reiner Hartriegel.	—	—	Dunkel grün.	Farblos.	Behält anfangs seine Farbe, wird dann dunkel und durch überschüssiges Reagens grünlich.	Dunkelgrün durch einen Ueberschuss.	—
Hartriegel 1 Theil, Wein 4 Thl.	Grünlich oder bläulich grün.	Hell bouteillengrün.	Grau grünlich blau.	Farblos.	Bläulich violett oder lila.	Rein rosa.	Rosa. Orange Absatz mit BaO^2.
Reine Heidelbeere.	—	—	Grau grünlich-blau.	Farblos.	Lila violett.	Grau mit Stich in Grün; in durchscheinendem Lichte kastanienbraun.	—
Heidelbeere 1 Theil, Wein 4 Thl.	Grünlich blau, schwach rosa.	—	Graublau.	Farblos.	Bläulich violett oder lila violett.	Rein rosa.	Kaum rosa. Spur orange mit BaO^2.
Reiner Indigo.	—	—	Kein Niederschlag.	Blau.	Blau.	Grün, dann grünlich gelb.	—
Indigo 1 Theil, Wein 4 „	Graugrün, weniger grün als mit Wein allein.	Sehr schwach bläulich.	Grünlichblau.	Farblos.	Weinroth.	Weinroth.	—

Die vorstehende Tabelle A giebt möglichst treu die verschiedenen Farben, welche die Flüssigkeiten oder die Niederschläge durch die Reagentien annehmen. Erhöhet man die Quantität der fremden Materie, so nähern sich die durch die Reagentien hervorgerufenen Färbungen mehr und mehr denjenigen, welche die reinen farbigen Materien selbst dadurch erleiden.

Dieser Tabelle sowie aller derjenigen, welche von den mit demselben Gegenstande beschäftigt gewesenen Autoren publicirt worden sind, kann man sich mit Nutzen bedienen, wenn man mit andern Weinen ähnliche Versuche anstellen will; aber sie würde nur schwierig anzuwenden sein, wenn es sich darum handelt, in einem verdächtigen Wein die Natur der fremden Materie zu constatiren. In der That kann der Chemiker nicht einen jeden Wein auf alle möglichen darin etwa vorkommenden fremden Farbstoffe prüfen, um schliesslich auf den etwa wirklich vorhandenen zu stossen; das wäre auch viel zu ermüdend. Noch mehr, unter den Reactionen, welche ein und dieselbe dem Weine zugesetzte Substanz zeigt, sind einige characteristisch, constant und deutlich; andere haben nur einen relativen, zufälligen, je nach der Lage wechselnden Werth, wie man aus der Tabelle leicht ersehen kann. Ich habe mich daher bemühet, aus diesen und andern, noch zu erwähnenden Beobachtungen einen systematischen Gang zur Nachweisung der fremden Farbstoffe zusammenzustellen, und daraus ist die weiter unten folgende Tabelle B entstanden.

Hat man in polizeilichen Fällen Gelegenheit, sich von dem verdächtigen Weine ein authentisches Muster der gleichen Lage, des gleichen Alters, des Districts und Jahrgangs zu verschaffen, so giebt das bei entstehenden Zweifeln ein wichtiges Hülfsmittel an die Hand, zumal wenn der fremde Farbstoff nur $^1/_6$ oder gar nur $^1/_8$ des Ganzen beträgt.

Aber selbst bei allen Vorsichtsmaassregeln können noch Zweifel auftauchen, z. B. wenn noch weniger fremden Farbstoffs hinzugekommen, oder dieser durch Gährung, Alter, Lufteinfluss etc. verändert worden ist. Man wird daher mit-

unter ein und dieselbe Substanz in der Tabelle unter verschiedenem Gesichtspunkte wieder finden.

Vorbereitung. Man setzt zu dem Weine $^1/_{10}$ seines Volums einer Mischung von 1 Theil geschlagenem Eiweiss und $1^1/_2$ Th. Wasser und schüttelt. (Sollte der Wein sehr arm an Gerbstoff sein, so muss man ihn vorher mit einigen Tropfen einer wässerigen Tanninlösung versetzen). Hierauf lässt man absetzen und filtrirt nach 30 Minuten. Nun tröpfelt man zum Filtrate so lange verdünnte Sodalösung, bis es nur noch sehr schwach sauer ist, was man an dem Eintritt einer eigenthümlichen violett weinrothen Farbe erkennt. *Sämmtliche nachfolgende Reactionen* (mit Ausnahme derjenigen, welche zur Entdeckung des Indigo dienen, der in dem Eiweiss-Niederschlage selbst verbleibt) *werden mit der auf die eben angegebene Weise vorbereiteten, also eines Theils des natürlichen Farbstoffs beraubten weinigen Flüssigkeit angestellt.*

Tabelle B.

Systematischer Gang zur Erkennung der Natur der den Weinen zugesetzten fremden Farbstoffe.

Diese Tabelle bezieht sich auf die farbigen Reactionen der rothen, 3—16 Monate alten Weine, bei welchen 12 bis 20 Proc. des Farbstoffs fremdartiger Natur sind. Für die ganz künstlich gefärbten weissen Weine oder Mischungen von Wasser und Weingeist dient die Tabelle A.

A. Nachdem man die durch das Schönen des Weins erhaltene Flüssigkeit bei Seite gestellt hat, wäscht man den albuminösen Inhalt des Filters so lange aus, bis das Wasser fast farblos abläuft.

a) Der Filterinhalt ist lila oder kastanienbraun: *natürlicher oder mit den meisten farbigen Materien versetzter Wein.* Man geht zu C über.

b) Der Filterinhalt ist dunkel weinroth, blau violett oder bläulich: *Wein der dunkelsten Lagen; Weine mit Indigo.*

Zwei Fälle sind denkbar:

B. Der Niederschlag A. b., noch zwei- oder dreimal mit Weingeist von 25 % gewaschen, wird vom Filter genommen, ein Theil davon mit Weingeist von 85 % gekocht und filtrirt.

a) Das Filtrat ist rosenroth oder weinroth. Ein Theil des vom Filter genommenen Niederschlags in Wasser vertheilt und vorsichtig mit verdünnter Sodalösung gesättigt, schielt ins Schmutzigbraune oder Schwärzlichbraune: Natürlicher oder mit andern Farbstoffen ausser Indigo versetzter Wein. Man geht zu C. über.

b) Das Filtrat ist blau. Ein Theil des vom Filter genommenen, in Wasser vertheilten und wie oben mit Sodalösung behandelten Niederschlags giebt eine tiefblaue Flüssigkeit, welche durch mehr Alkali ins Gelbe übergeht: Verschiedene Präparate des Indigo. Indigo.

C. 2 C. C. Wein werden (je nach der Farbe des Weins; das Reagens muss nicht nur bis zur Veränderung der Farbe, sondern noch 1 C. C. mehr davon zugesetzt werden) mit 6—8 C. C. einer Sodalösung (1 : 200) versetzt.

a) Das Gemisch ist lila oder violett geworden; mitunter sieht es auch nur weinroth oder violett aus: Fernambuk, Cochenille, Kermesbeere, Fuchsin..... Wein gewisser Lagen, frische rothe Rübe, Campeche, Heidelbeere, Attich, Hollunder, Kermesbeere. Man geht nach D.

b) Das Gemisch mit der Sodalösung ist bläulichgrün, zuweilen mit schwachem Stich

in Lila oder weinroth: Wein, Malve, Hartriegel, Heidelbeere, Campeche, Hollunder, Attich, Kermesbeere, Fuchsin. Man geht nach M.

c) Das Gemisch ist grünlich gelb, ohne blau oder violett: alte Rübe, Heidelbeere, einige Weine. Man geht nach L.

D. Man erhitzt das Gemisch C. a. zum Kochen.

a) Die Flüssigkeit bleibt lila weinroth, rosenroth oder violett weinroth, oder wird hell lila: Fernambuk, Campeche, Cochenille, einige Weine. Man geht nach E.

b) Die Flüssigkeit wird gelb oder gelbbraun, bei Kermesbeere röthlich: Wein, Fuchsin, Hollunder, Heidelbeere, Attich, Kermesbeere, frische Rübe. Man geht nach F.

E. Siehe folgende Seite.

a) Lack hell gelblich grün (gelbl. grün oder bläulich in den Mischungen von Aramon mit andern Lagen. — Flüssigkeit farblos, beim Erwärmen grünlich. Mit ihrem gleichen Volum Alaunerde-Acetat von 2° B. entfärbt sich das Filtrat meist; mit Barytwasser gesättigt, wie der Wein durch Ansäuren mit Essigsäure gelblich grün. Aramon rein od. gemischt.

E. Man behandelt 4 C.C. von D. a. mit 2 C.C. einer 10 procentigen Alaunlösung und 2 C. C. einer 10 proc. kryst. Sodalösung, und filtrirt.	b) Lack grünlichblau oder schmutzig gelblich grün, zuweilen schwach weinroth. — Flüssigkeit rein rosa, beim Erhitzen nur einen Stich in Lila behaltend, durch Kalkwasser in der Kälte sich nicht entfärbend. . . Cochenille. c) Lack weinroth violett, an der Luft dunkler werdend. — Flüssigkeit bouteillengrün oder grau bräunlich, wenn mehr Campeche zugegen ist; beim Erhitzen grünlich werdend. . . . . Campeche. d) Lack lila oder lila mit braun. — Flüssigkeit graulich mit Stich in Braun; beim Erhitzen schön weinroth werdend. . . . . . Fernambuk.
F. 4 C.C. von D. b. behandelt man mit Alaun und Soda wie in E., setzt dann 2 bis 3 Tropfen sehr verdünnte Sodalösung hinzu und filtrirt.	a) Das Filtrat ist lila oder weinroth: Kermesbeere, frische Rübe. Man geht nach G. b) Das Filtrat ist bouteillengrün oder grün braun: Wein, Fuchsin, Hollunder, Heidelbeere, Rübe. Man geht nach H.
G. 2 C.C. geschönter Wein schüttelt man mit 1 C.C. Bleiessig von 15° B. und filtrirt.	a) Filtrat rosa, bleibt auch auf Zusatz eines Alkalis so, die Farbe vergeht aber beim Kochen. Kalkwasser macht ebenfalls farblos. . . . . Kermesbeere. b) Filtrat gelblich oder mit röthl. Stich. Frische Rübe.

H. Der in F. b. erhaltene Alaunlack ist:

a) Dunkelblau. Behandelt man den geschönten Wein mit einigen Tropfen Alaunerde-Acetat, so wird er rein violett oder violett weinroth: Hollunder, Attich. Man geht nach I.

b) Bläulich grün, grün oder schwach rosa: Wein, Rübe, Heidelbeere, Fuchsin. Man geht nach J.

I. Nach Anstellung des Versuchs H. a., behandelt man neue 2 C.C. Wein mit 1,5 bis 2 C.C. (je nach dem Säuregehalt und der Farbentiefe des Weines) 8procentiger Natronbicarbonatlösung.

a) Die Flüssigkeit bleibt einen Augenblick lila und wird rasch grünlich blaugrau. Eine neue Probe nach C. mit Sodalösung versetzt und erhitzt, wird dunkel grünlich grau. . . . . Hollunder.

b) Die Flüssigkeit bleibt lila oder grau, gemischt mit braun oder schmutzig lila. Eine neue Probe Wein nach C. mit Sodalösung versetzt und erhitzt, geht aus grün in röthlich über. . . . . Attich.

J. Nach Versuch H. b. behandelt man nur 5 C.C. geschönten Wein mit einigen Tropfen Ammoniakliquor bis zur schwachen Uebersättigung, kocht, lässt erkalten, und schüttelt dann mit 10 C.C. Aether. Den Aether giesst man ab, lässt ihn verdunsten und setzt zu dem dabei Verbliebenen etwas Essigsäure.

a) Der Verdunstungsrückstand wird durch Essigsäure roth. . . . . Fuchsin.

b) Der Verdunstungsrückstand wird durch Essigsäure nicht roth: Wein, frische Rübe, Heidelbeere. Man geht nach K.

K. Eine neue Probe Wein behandelt man nach C. mit Sodalösung.

a) Das Gemisch ist gelblich grau, zuweilen schwach violett, und wird durch Erhitzen dunkel oder roth: Heidelbeere, frische Rübe. Man geht nach L.

b) Das Gemisch ist grünlich oder bläulich grün, und wird blasser beim Erhitzen. . . . Natürlicher Wein.

L. Nach Anstellung des Versuchs C. c. oder K. a. behandelt man nach I mit Natronbicarbonatlösung.

a) Flüssigkeit dunkel grau, schwach grünlich, grün, auch wohl grün mit wenig lila. Der geschönte, mit seinem gleichen Volum Barytwasser geschüttelte und nach 15 Minuten filtrirte Wein erscheint schmutzig gelb oder schwach grünlich. Mit seinem gleichen Volum Alaunerde-Acetat versetzt und filtrirt, erscheint er lila weinroth. — Mit einigen Tropfen Kalialuminat verändert sich der Farbenton nicht. — Mit Sodalösung nach C. behandelt, wird die Flüssigkeit beim Erwärmen blasser. Mit BaO^2 nach Tabelle A, Columne P behandelt, erhält man nach 24 Stunden eine kaum rosenrothe Flüssigkeit, mit oder ohne Spur von Orange Absatz in Berührung mit BaO^2. . . . Natürlicher Wein.

Giebt ausserdem der Wein, mit Barytwasser geschüttelt,

L. Siehe vorige Seite.

ein Filtrat von Madeirafarbe, welche durch Essigsäure chamois wird; wird er durch Borax dunkel bläulich grün; giebt er mit Alaun und Soda nach E einen bouteillengrünen, ins bläuliche schillernden Niederschlag; und bleibt er auf Zusatz von essigsaurer Alaunerde rosa, so ist der Wein die Sorte
. . . . Teinturier.

b) Flüssigkeit röthlich gelb oder braun lila. — Mit Barytwasser nach L. a. behandelt, erhält man ein gelbl. Filtrat. — Mit essigs. Alaunerde nach L. a. behandelt, erhält man ein hell lila Filtrat. — Mit einigen Tropfen Kalialuminat zwiebelrothe Farbe, mit mehr davon schmutzig braun. — Mit Soda nach C. behandelt, wird die Flüssigkeit in der Wärme gelblich, und bei Gegenwart von frischer Rübe grau gelblich mit roth. — Nach Tabelle A mit BaO^2 behandelt, wird die Flüssigkeit fleischroth, und in Berührung mit BaO^2 orange Absatz.
Rübe, gegohren oder nicht gegohren.

c) Flüssigkeit gelblich grau mit Stich ins Grüne oder Rothe. — Mit Barytwasser

nach L. a. behandelt, gelblich olivengrünes Filtrat. — Mit essigs. Alaunerde nach L. a. behandelt, bläulich violettes oder lila violettes Filtrat. — Mit Kalialuminat nach L. a. behandelt, rein rosa oder mit mehr Reagens gelblich grün. — Mit Soda nach C. behandelt und erhitzt, dunkelgrau. — Mit BaO^2 nach Tabelle A. behandelt, wird die Flüssigkeit entfärbt oder bleibt kaum rosa, mit einer Spur orange Absatz in Berührung mit BaO^2 . . . . Heidelbeere.

M. Das Gemisch von Wein und kohlensaurem Alkali nach C. erhitzt man zum Kochen.

a) Violette oder lila violette Färbung. Campeche.

b) Grünlich gelbe oder dunkelgrüne oder braungrüne Färbung: Natürliche Weine, Heidelbeere, Malve, Hartriegel, Attich, Hollunder, Kermesbeere, Fuchsin. Man geht nach N.

N. Den nach M. b. gehörenden Wein behandelt man nach E. mit Alaun und Soda, und filtrirt.

a) Filtrat lila . . . . Kermesbeere.

b) Filtrat bouteillengrün od. braungrün: Natürliche Weine, Heidelbeere, Malve, Hartriegel, Attich, Hollunder, Fuchsin. Man geht nach O.

a) Die Flüssigkeit bleibt weinroth oder violett: Attich,

Hollunder, Heidelbeere, Hartriegel. Man geht nach P.

b) Die Flüssigkeit wird bläulichgrau, leinfarbig, grünlich grau oder bläulich grün zuweilen mit schwachen violettem Stich: Reiner Wein, Heidelbeere, Malve, Fuchsin. Man geht nach R.

O. Von dem geschönten, nach N. b. gehörenden Wein nimmt man 2 C. C. und mischt dazu 3—4 C.C. (je nach der Tiefe der Weinfarbe) einer gesättigten Boraxlösung.

P. Den nach O. a. gehörenden Wein behandelt man, wie in I, mit Natronbicarbonat.

a) Die Farbe, erst lila, wird graubraun oder braun. — Setzt man dem Wein nach C. Soda zu und kocht, so verliert er seinen grünen Ton. — Der nach E. erhaltene Alaunerdelack ist dunkel grünblau. . . . . Attich.

b) Die Farbe bleibt grau mit Stich in grün, bouteillengrün oder gelblich. Mitunter (bei Hollunder) geht der lila Ton rasch in bläulich graugrün über: Heidelbeere, Hollunder, Hartriegel. Man geht nach Q.

Q. Der nach P. b. gehörende Wein wird, wie in E. mit Alaun und Soda versetzt, und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

a) Der Filterinhalt ist dunkel grünblau; die Flüssigkeit hell bouteillengrün. Eine Probe des Weins nach C. mit Soda behandelt und zum Kochen erhitzt, wird grau grünlich. . . . . Hollunder.

b) Der Filterinhalt ist grünlich oder hell bläulich; die Flüssigkeit ist hell bouteillen-

grün. Eine nach C. angestellte Probe mit Soda wird beim Kochen schmutzig gelblich. . . . . . . Hartriegel.

c) Der Filterinhalt ist grau grün, und etwas rosa; die Flüssigkeit ist bouteillengrün mit Stich in braun. Mit Soda nach C. behandelt und gekocht, dunkelgrau. . . . . Heidelbeere.

R. Der nach O. b. gehörende Wein wird wie in J mit Ammoniak und Aether behandelt.

a) Der ätherische Abdampfrückstand wird durch Essigsäure rosenroth. Fuchsin.

b) Der Rückstand wird durch Essigsäure nicht roth: Natürliche Weine, Malve, Heidelbeere. Man geht nach S.

S. Der nach R. b. gehörende Wein wird mit seinem gleichen Volum essigsaure Alaunerde-Lösung von 2°B. versetzt.

a) Die Mischung bleibt weinroth: Natürliche Weine, Heidelbeere. Unterscheidung wie in L. a. und L. c.

b) Die Mischung wird bläulich violett. Malve, Heidelbeere. Man geht nach T.

a) Der Filterinhalt ist hell bläulich und rosa; das Filtrat hell bouteillengrün mit braunem Stich. — Durch Borax, wie in O angegeben, entsteht, besonders wenn man die Flüssigkeit etwas eingeengt hat, eine graue Flüssigkeit mit violettem Stich. — Durch Zusatz von 3 C.C. Ammoniak

(10 Amm. und 100 Wasser) zu 2 C. C. geschöntem Wein erhält man, nach dem Verdünnen mit gleichem Volum Wasser, eine gelblichgraue oder grünliche oder hell grünlichgraue Flüssigkeit. Die übrigen Merkmale sehe man in L. c. . . . Heidelbeere.

T. Der nach S. b. gehörende Wein wird nach E. mit Alaun und kohlensaurem Natron behandelt, und der Niederschlag filtrirt.

b) Der Filterinhalt ist grün und etwas bläulich ohne rosa; das Filtrat ist hell bouteillengrün. — Mit Borax graublaugrünliche Flüssigkeit. — Mit Ammoniak, wie in T. a. behandelt, dunkel bouteillengrüne Flüssigkeit. — Mit essigsaurer Alaunerde wie in S. behandelt, bläulich violette Färbung. . . . . Malve.

Nach diesem Gange kann man also, wenn man ihn Schritt vor Schritt verfolgt, nicht bloss einen einzigen, sondern mehrere in einem Weine gleichzeitig enthaltene Farbstoffe finden. In diesem complexen, wohl häufiger vorkommenden Falle ist die Bestimmung jedes einzelnen Stoffs allerdings schwieriger; verfolgt man aber die Angaben der beiden Tabellen A. und B. genau, so wird das Resultat stets ein befriedigendes sein. Jedenfalls ist es gut, vor allem durch die dem Fuchsin eigenthümlichen Reactionen (siehe weiter unten § IV) die Abwesenheit oder Gegenwart dieses Farbstoffs im Weine zu constatiren. Ist dies geschehen, so fährt man in der oben angegebenen Weise weiter fort. Aber um das Practische der Tabelle B. in solchem Falle deutlicher zu machen, will ich als Beispiel zwei Weine, welche zum Verbrauch in Paris bestimmt waren, zu Grunde legen. Der erste war mit Hollunder, Fuchsin und Kermesbeere, der zweite mit Hollunder, Fuchsin und

Cochenille gefärbt. Nachdem ich mich in beiden von der Abwesenheit des Indigo und der Gegenwart des Fuchsins überzeugt, und die Reactionen C. a., D. a., und D. b. der Tabelle B. bekommen hatte, ging ich zu der Reaction E. sowie M. und N. über, denn in diesem Falle konnte das Fuchsin alle andern in C. b. genannte Materien maskiren. Die Reaction mit Alaun und Soda nach E. oder N. gab mir einen dunkelblauen, schwach grünlichen Lack mit den Merkmalen Q., welche den Hollunder anzeigen. Aber während ein Wein, der nur Hollunder und Fuchsin enthält, durch Alaun und Soda ein grünliches oder grünlichgelbes Filtrat geben müsste, erhielt ich ein rosenrothes. Nach Tabelle B. deuteten die Färbungen E. b. und G. a. auf Cochenille oder Kermesbeere hin. Die Anwendung des Kalkwassers, welches in das rosige Filtrat des Alaunerdelacks gegossen wurde, zeigte mir, dass der eine Wein Kermesbeere enthielt, denn die rothe Farbe verschwand alsbald, während der andere Wein Cochenille enthielt, weil die rothe Farbe nicht verschwand.

Nachdem man in jedem Falle den Gang der Tabelle B. durchgemacht hat, ist man in den Besitz einer Reihe von Reactionen gelangt, welche das Vorhandensein eines oder mehrerer fremder Farbstoffe wahrscheinlich machen, wie z. B. des Hollunder, Fuchsins, der Cochenille, Malve etc. Aber man darf sich dadurch noch nicht zu endgültigen Schlüssen verleiten lassen, muss vielmehr auf die vermutheten Materien noch die in der Tabelle A. angegebenen Reactionen einwirken lassen. Endlich ist es unerlässlich, den betreffenden Wein noch besondern Prüfungen zu unterwerfen, um die Natur des Fremdartigen vollständig darzulegen, und hierüber wird der folgende Paragraph handeln.

§. IV.

Reactionen zur specielleren Charakteristik gewisser den Weinen zugesetzter Farbstoffe.

Im Allgemeinen müssen die nachstehenden Reactionen mit stark geschönten Weinen angestellt werden, wie ich es zu Anfang der Tabelle B. angegeben habe.

Weine mit Fernambuk und Brasilien. Nach selbst sehr starkem Schönen (zwei- bis dreimal mehr Eiweiss, als Tab. B. angegeben ist) wird ein solcher Wein nicht entfärbt. Er nimmt ein fahle gelbe Farbe an, und diese geht nach und nach an der Luft in schönes Roth über. Die Reactionen A., D., G., H. der Tabelle A. sind sehr empfindlich.

Wenn man, nach meinen Erfahrungen, in mit Brasilholz verfälschten und geschönten Wein eine vorher mit verdünnter Weinsteinsäurelösung gewaschene Flocke Seide taucht, nach 20—24 stündigem Liegen darin wieder herauszieht, wäscht und bei 60 bis 70° trocknet, so erscheint sie nun kastanienbraun oder roth, während sie mit reinem Weine weinroth oder lila bleibt. Taucht man Seide in Fernambuk-haltigen Wein, dann in verdünnten Ammoniakliquor und erhitzt einen Augenblick auf 100°, so wird sie lilaroth, während sie bei reinem Wein dunkel grau wird, so dass kaum eine Spur der anfänglichen Färbung verbleibt. Ersetzt man das Ammoniak durch Kalkwasser, so wird die mit Fernambuk-haltigem Weine getränkte Seide aschgrau, und bei reinem Weine schmutzig und matt gelblich roth. Taucht man endlich die gefärbte Seide in essigsaure Alaunerde und erhitzt auf 100°, so behält sie ihre lila weinrothe Farbe, ein Verhalten, welches, wie wir sehen werden, Fernambuk von Campeche unterscheidet.

Fernambuk und Campeche werden in den grossen Productions-Distrikten nicht angewendet.

Wein mit Campeche. Enthält der Wein viel Campeche, so wird er durch Ammoniak violett. Ist nur wenig darin, so sind die Reactionen B., L., N. der Tabelle A. am Platze: sie sind sehr empfindlich.

Solcher Wein in derselben Weise, wie der Brasil-Wein, mit Seide behandelt, ertheilt dieser eine lilarothe oder kastanienbraune Farbe, welche durch verdünntes Ammoniak lila violett mit grau, und durch essigsaure Alaunerde schön blau violett wird.

Weine mit Cochenille. Die lila oder rosa Farben der Reactionen A., B., H. und K. der Tabelle A. sind sehr empfindlich. Die Reaction K. ist besonders charakteristisch und

macht eine Verwechslung nur mit der Kermesbeere möglich, welche dagegen ihre weinige oder rosige Farbe durch die Reaction B. derselben Tabelle A. gänzlich verliert. Die Reaction G. ist nicht so empfindlich. Bleiessig giebt den von den Autoren angegebenen violetten oder purpurnen Niederschlag nur dann, wenn die Cochenillefarbe wenigstens 30 bis 40 Procent der ganzen Weinfarbe ausmacht.

Wenn man aufgelockerte Seide mit essigsaurer Alaunerde beizt, dann 20 Stunden in geschöntem Wein, worin man Cochenille vermuthet, liegen lässt, hierauf mit Wasser wäscht und bei 100° trocknet, so erhält man eine violette Weinfarbe, sehr ähnlich derjenigen, welche derselbe (reine) Wein geben würde, und diese Farbe verändert sich auch bei 100° durch Kupferacetat nicht (ausgenommen wenn Fuchsin zugegen); taucht man dann aber in eine verdünnte Chlorzinklösung, erhitzt auf 100°, wäscht mit Sodalösung, hierauf mit Wasser und trocknet endlich, so wird die Seide schön purpurn, während sie in reinem Weine mattgrau lila bleibt.

Enthält der Wein viel Cochenille, so kann man vermittelst des Spektroskops die charakteristischen Absorptionsstreifen erkennen; beträgt aber die fremde Farbe nur 12 % des ganzen Colorits, so wird diese Probe trügerisch.

Die Cochenille verschwindet ziemlich rasch aus dem Weine, indem sich dieselbe in dem Absatz niederschlägt.

W e i n e m i t F u c h s i n. Die verschiedenen Anilinfarben werden zum Fälschen der Weine dermalen in solchem Grade angewandt, dass man nicht versäumen darf, selbst dann noch darauf zu prüfen, wenn man bereits andere Farbstoffe wie Cochenille, Kermesbeere, Hollunder etc. gefunden hat. Man verkauft in Rouen, Béziers, Montpellier, Narbonne etc. complicirte Gemische zum Weinfärben unter allerlei Namen, und diese enthalten auch Anilinfarben.

Glücklicherweise sind die letztern leicht zu erkennen. Die Reaction J. der Tabelle B. (Behandeln mit Ammoniak, Schütteln mit Aether, und Auftreten einer rosenrothen oder violetten Farbe in dem z. Th. verdunsteten Aether auf Zusatz von Essigsäure) ist sehr empfindlich. Jedenfalls muss

man, um selbst die leisesten Spuren Fuchsin nicht zu übersehen, mehr Ammoniak hinzufügen, als zur Sättigung des Weins erforderlich ist; auch ist es gut, schwach zu erhitzen, damit das salzsaure oder arsensaure Rosanilin nicht partiell unzersetzt und dann in Aether unlöslich bleibe.*)

Die beiden Reactionen B und M der Tabelle A. sind charakteristisch für das Fuchsin und sehr bequem zu beobachten.

Nach meinen Erfahrungen giebt ein mit Fuchsin gefärbter Wein an Seide jenen Farbstoff ab; die Seide erscheint dann schön rosa, während der reine Wein eine mehr violette Farbe hervorruft. Bringt man solche Seide mit verdünnter Salzsäure in Berührung, so wird sie bei Gegenwart von Fuchsin gelb, wenn aber der Wein rein war, lebhaft rosa. Taucht man die mit dem gefälschten Wein in Berührung gewesene Seide in Kupferacetat und trocknet bei 100°, so erscheint sie nun schön dunkel rosa violett, während sie bei reinem Wein einen lila aschgrauen Ton annimmt. Eine sehr empfindliche Reaction.

---

*) Hier verdient auch hervorgehoben zu werden, dass nach Fauré der Wein eine gelbe in Aether lösliche Materie enthält, die am Lichte und an der Luft allmählig rosa, roth und endlich violett wird. Man muss daher bei der oben erwähnten Prüfung auf Fuchsin rasch operiren. Ferner ist zu beachten, dass die rosenrothe Farbe des Fuchsins schon zum Vorschein kommt, ehe aller Aether verdunstet ist.

Ein anderes sehr bequemes und schon älteres Verfahren zur Prüfung auf Fuchsin besteht darin, den Wein mit Bleiessig in schwachem Ueberschusse zu fällen, zu filtriren und das Filtrat mit ein wenig Amylalkohol zu schütteln, welcher, bei Gegenwart von Fuchsin die rosenrothe Farbe des Filtrats aufnimmt.

Zur Prüfung auf Fuchsin schüttelt Iven den Wein mit Thierkohle, filtrirt, wäscht mit Wasser und extrahirt die Kohle mit Weingeist, welcher das aufgenommene Fuchsin ihr wieder entzieht. Es gelang mir, aus 10 g. stark Fuchsin-haltigem Wein mittelst 1 g. Thierkohle diesen Farbstoff vollständig zu extrahiren.

Uebrigens nimmt die Kohle bekanntlich auch andere Farbstoffe auf, und giebt sie wieder an Weingeist ab. Sicher ist also dieses Verfahren nicht.

Alle Weine, welche Anilinfarben enthalten, muss man auch auf Arsen prüfen, denn diese Farben sind selten frei davon.

Das Fuchsin lagert sich ziemlich schnell aus allen Weinen ab.

Weine mit Kermesbeere. Sie kommen jetzt nicht mehr so häufig vor als früher. Die rosa oder lila Färbungen, welche der Wein nach A., G. und besonders nach C. der Tabelle A. giebt, sind sehr empfindlich. Der Lack, welchen man mit Alaun und Soda erhält, nimmt nur dann einen violetten Ton an, wenn das durch Kermesbeere erzeugte Colorit auf 25 % der ganzen Farbe sich erhebt.

Duclaux giebt an, Wein mit Kermesbeere entfärbe sich durch Wasserstoff im status nascens vollständig. Dies ist zwar richtig, aber die Probe desshalb werthlos, weil bei Gegenwart anderer fremder Farbstoffe (Fuchsin, Cochenille) derselbe Erfolg eintritt, wenn auch nicht so rasch wie dort.

Weine mit Malve. Die Malve ist ein viel benutztes Tingens der Weine; sie nehmen aber dadurch einen eigenthümlichen Geschmack an, der binnen einigen Monaten selbst unangenehm wird, und der Farbstoff lagert sich rasch wieder ab. (P. Carles).

In geschöntem Wein der Art ist die bläuliche Farbe, welche essigsaure Alaunerde ihm ertheilt, eine sehr empfindliche Reaction. (Siehe N. der Tabelle A.)

Wenn man nach Pasteur, Balard und Wurtz in 1 C.C. des verdächtigen Weins, der mit Wasser bis zur rosenrothen Farbe verdünnt worden ist, 4 bis 5 Tropfen verdünnte Alaunerde-Natronlösung fallen lässt, so entsteht eine violette Färbung (O. der Tabelle A.); aber dieselbe Erscheinung tritt auch ein bei Gegenwart von Hollunder, Attich oder Heidelbeere. Zur weiteren Unterscheidung soll man nun nach den genannten Chemikern wie folgt verfahren. In 1 bis 2 C.C. des fraglichen Weins lege man einen kleinen Krystall Eisenvitriol und gebe hierauf einige Tropfen Bromwasser hinzu; reiner Wein werde dadurch gelblich, solcher mit Malve

lebhaft violett, solcher mit Hollunder dunkelblau, und solcher mit Attich schmutzig gelblichgrün.

Löst man in Aufgüssen von Malve, Hollunder, Attich und Heidelbeere einen kleinen Krystall Eisenalaun (alun de fer), so wird die Malve gelb ohne Trübung, der Hollunder wird gefällt und die überstehende Flüssigkeit erscheint grün; der Attich und die Heidelbeere bilden ebenfalls einen Niederschlag, aber die überstehende Flüssigkeit ist braun; der reine Wein trübt sich auch, nur sieht die überstehende Flüssigkeit weniger braun aus. Diese letztern Merkmale sind unbefriedigend, aber wir wissen aus Tabelle B. und werden weiter unten sehen, wie Attich und Heidelbeere sich charakterisiren.

Weine mit rother Rübe. Die Anwendung der Rübe zum Färben der Weine bringt keinen Vortheil. Durch die Gährung verliert die Farbe bedeutend an Intensität, und jedenfalls geht sie rasch in Roth oder Bräunlich über. Auch bedient man sich der Rübe in der Regel nur zum Maskiren gewisser Mischungen. Die lila Farbe der Reaction C. der Tabelle A. von frischer Rübe, und die durch Alkalien hervorgerufenen gelblichen Farben (D., E., F. derselben Tabelle) sind empfindlich, selbst in alten Auszügen.

Weine mit Hollunder und Attich. Diese beiden Beerenarten dienen im Norden zum Färben der ordinären weissen Weine; der Attich ertheilt denselben übrigens einen unangenehmen schwach terpenthinartigen Geruch. Im Süden und in Spanien ertheilt man durch jene beiden Beerenarten den rothen Weinen eine tiefere Farbe; in Spanien und namentlich in Portugal will man dadurch gewissen weingeistreichen und süssen Weinen einen besondern Ton und Geschmack (Portwein) geben. Der Farbenton von Fismes, den man zu Fismes, Paris, Poitiers etc. hervorbringt, gründet sich auf folgende Vorschrift:

Hollunderbeeren	250 bis 500 g.
Alaun	30 — 60 „
Wasser	800 — 600 „

Man digerirt und presst aus. Maumené, der Gelegenheit hatte, solche Weine zu untersuchen, fand im Liter 4 bis

7 g. Alaun. Als Getränke sind sie in diesem Falle ganz zu verwerfen. Hat man also in einem Weine Hollunder oder Attich gefunden, so giebt dies Veranlassung, auch auf Alaun zu prüfen.

Die Weine mit Hollunder und Attich geben mit Alaun und Soda einen dunkel violettblauen Lack (H. der Tabelle A.) Diese Reaction ist sehr entscheidend, zumal wenn man vergleichsweise einen reinen Wein prüft. Die durch Ammoniak entstehenden grünen Färbungen, auf welche viele Autoren Werth legen, sind trügerisch. Auch das dazu empfohlene Alaunerde-Natron, sowie das essigsaure Natron kann ich nicht gutheissen.

Beizt man ein Stück Flanell oder Seide mit essigsaurer Alaunerde, erhitzt es dann mit dem verdächtigen Weine so lange, bis $^{1}/_{20}$ davon verdunstet ist, wäscht es mit Wasser und taucht es in mit Ammoniak versetztes Wasser, so wird es grün, wenn der Wein rein ist, dagegen dunkelbraun, wenn er Hollunder enthält (P. Prax). Attich würde sich ohne Zweifel auf dieselbe Weise erkennen lassen.

Sollten noch Zweifel bestehen, so kann man die oben bei der Malve von Pasteur, Balard und Wurtz empfohlene Probe anwenden.

Weine mit Hartriegel. Die Beeren des Hartriegel werden, wenigstens in Frankreich, sehr wenig benutzt. Das Ligulin, welches die weissen Weine oder die weingeistigen Flüssigkeiten violett roth färbt, verliert nach und nach an Ton, namentlich in Folge von Gährung, und macht dann den Wein nur schwach roth. Wie der Weinfarbstoff, wird das Ligulin blau oder grün durch die Alkalien und ihre Carbonate, grün oder grau durch die Bicarbonate; aber es unterscheidet sich dadurch, dass der Borax seine purpurrothe oder röthliche Farbe nicht merklich verändert. Die Reactionen N. und P. der Tabelle A. dürfen auch nicht unbeachtet bleiben.

Weine mit Heidelbeere. Der Farbstoff der Heidelbeere kommt in unsern französischen Weinen nicht mehr

vor;*) doch hat man ihn zu Paris und in der Schweiz in gewissen Getränken angetroffen. Die älteren Beeren liefern einen Aufguss von mässig weinrother Farbe; nach der Gährung sieht derselbe schön bläulichroth aus. L. c. auf Tabelle B. habe ich die hauptsächlichsten Merkmale dieses Farbstoffs angegeben. Weine, welche im Verdachte stehen, mit Heidelbeeren gefärbt zu sein, muss man immer auf Citronensäure prüfen, denn die Gegenwart dieser Säure liefert ein gutes Beweismittel dieses Betrugs.

Weine mit Indigo. Die Reaction A. b. und B. b. auf Tabelle B. ist so empfindlich, dass sie schon allein zur Characteristik des Indigo ausreicht. In der That habe ich bemerkt, dass in dem unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln geschönten Weine die Menge des Indigo, welche in der Flüssigkeit bleibt, so gering ist, dass diese Flüssigkeit sich nur wie normaler Wein verhält. Das Eiweiss entzieht den rothen Weinen die leisesten Spuren Indigo. Zur Anstellung der Probe nimmt man 50 C.C. Wein.

Seide oder Wolle in essigsaurer Alaunerde gebeizt, mit 20 bis 40 C.C. Wein bis fast zur Trockne erhitzt, mit Wasser gewaschen und in ammoniakalisches Wasser getaucht, wird schmutzig grün bei normalem Wein, und blau wenn auch nur eine Spur Indigosulphat zugegen ist. (Chancel, Pasteur, Wurtz und Balard).

Man darf nicht vergessen, dass der Indigo nur dazu dient, andere Farbstoffe, wie Fuchsin, Cochenille, mehr oder weniger zu maskiren. Ist er also durchs Schönen beseitigt, so muss man die Flüssigkeit stets noch auf andere Farbstoffe prüfen.

Der Indigo gehört zu denjenigen Materien, welche aus den Weinen sich am raschesten wieder abscheiden. Wenn also ein Wein kein Indigo enthält, so kann derselbe sich doch in dem Absatze befinden, was man daran erkennt, dass dieser Absatz nach dem Waschen mit Wasser, dem damit erhitzten Weingeist eine blaue Farbe ertheilt. *W.*

---

*) Da möchte man fragen, wozu denn die nach Frankreich massenweise gelangenden getrockneten Heidelbeeren verwendet werden? *W.*

Ueber künstliches Kirschlorbeerwasser.

Von A. Ripping, Apotheker in Rotterdam. *)

Die ausserordentliche Verschiedenheit des im Handel vorkommenden Kirschlorbeerwassers im Preise brachte mich auf die Vermuthung, dass künstliches Kirschlorbeerwasser existirt, welches den Identitätsreactionen entspricht. Es gelang mir in der That, ein solches darzustellen und müssen somit andere Kriterien angegeben werden, um künstliches Kirschlorbeerwasser von natürlichem zu unterscheiden. Solche aufzufinden war meine Aufgabe und obschon es mir nicht gelungen ist, das Räthsel völlig zu lösen, so glaube ich doch, dass meine Arbeit für diejenigen Apotheker Interesse besitzt, welche durch Mangel an Gelegenheit zur Selbstdarstellung ihren Bedarf an Aqua Laurocerasi von Andern beziehen. Dieselben müssten der Solidität ihrer Lieferanten vollständig sicher sein, da es durch Thierversuche feststeht, dass künstliches Kirschlorbeerwasser nach Massgabe seiner Bereitung eine sehr verschiedene Wirksamkeit besitzt.

Zu dem Zwecke der Bereitung künstlicher Aqua Laurocerasi bestimmte ich zuerst den Oelgehalt von selbst destillirtem Kirschlorbeerwasser. $^1/_2$ Liter desselben wurde mit reiner Kalilauge neutralisirt und mit Aether geschüttelt; nach Verdunstung des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glasgloke wurde das Oel im Exsiccator 48 Std. getrocknet und dann gewogen. Es wurden dabei 1,538 erhalten, somit ungefähr 3 Gm. per Liter.

Zur Bereitung der Cyanwasserstoffsäure benutzte ich den zu diesem Zweck besonders von mir modificirten Apparat von Fleischer zur Ammoniakbestimmung. In einen Kolben von ungefähr 2 Ccm. Inhalt brachte ich zuerst 50 Th. gelbes Blutlaugensalz und danach 35 Th. concentrirte Schwefelsäure. Ich verband vermittelst eines Korkes den

*) Nach einem Vortrage in der Gesellschaft zur Beförderung der Pharmacie zu Rotterdam, mitgetheilt von Th. Husemann.

Kolben mit einer doppelt rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche vor ihrer ersten Ausbiegung eine kugelförmige Erweiterung besitzt. Diese Kugel hat den Zweck, den überspritzenden Kolbeninhalt zurückzuhalten, indem in derselben soviel Abkühlung stattfindet, dass allein die Cyanwasserstoffsäure weitergeht. Die rechtwinklig gebogene Röhre steht mit zwei Flaschen von 100 Ccm. Inhalt in Verbindung; sie reicht bis oben in den Hals der ersten Flasche, die mit der zweiten vermittelst einer in beiden Flaschen fast auf den Boden reichenden Glasröhre verbunden ist. In der zweiten Flasche reicht ein kurzes Ende Glasröhre auch bis oben in den Hals hinein. Dieser Apparat hat den Vortheil, dass die Flüssigkeit niemals in den Kolben dringen kann, weil die Luft beim Zurücksteigen der Flüssigkeit stets in denselben einzudringen vermag und dass andererseits auch nichts von der Cyanwasserstoffsäure verloren gehen kann, weil jede Gasblase immer erst mit dem im Recipienten befindlichen Wasser in Berührung kommt. Zur Füllung des letzteren genügen 8 Ccm. Wasser. Man kann den leicht verständlichen Apparat auch sehr gut zur Bereitung des in der niederländischen Pharmakopöe officinellen Acidum hydrocyanatum benutzen, dessen so äusserst seltene ärztliche Verordnung den Apotheker regelmässig in Verlegenheit bringt, weil er sich auf den Gehalt seines insgemein lange aufbewahrten Vorrathes nicht zu verlassen im Stande ist. 15 Gm. Blutlaugensalz lieferten mir in einer Stunde, das Titriren mit inbegriffen, 70 Ccm. Cyanwasserstoffsäure von der vorgeschriebenen Stärke.

Die auf diese Weise erhaltene Cyanwasserstoffsäure brachte ich nun auf die Stärke von Kirschlorbeerwasser und schüttelte 1 Liter davon mit 3 Gm. Bittermandelöl. Das so erhaltene künstliche Kirschlorbeerwasser entsprach vollständig den gebräuchlichen Reactionen der natürlichen Aqua Laurocerasi und hatte auch nach 8 Wochen dieselbe Zusammensetzung. 10 Ccm. erforderten nämlich 5 Ccm. Normalsilberlösung und mit $^1/_3$ Volum Ammoniak vermischt opalisirte es nach 10 Min. deutlich und war nach 20 Min. völlig undurchsichtig.

In dem Commentar von Mohr zur preussischen Pharmakopöe findet sich eine Reaction zur Unterscheidung künstlichen und natürlichen Bittermandelwassers. Salpetersaures Silberoxyd gibt nämlich in natürlichem destillirten Bittermandelwasser eine geringe Opalisirung, dagegen nach weiterem Zusatz von Ammoniak und Salpetersäure ein starkes Präcipitat. Ein verschiedenes Verhalten des natürlichen und künstlichen Kirschlorbeerwassers gegen Silbersalpeter habe ich ebenfalls wahrgenommen. Das Verhalten ist bekanntlich so, dass in dem natürlich destillirten Wasser die Cyanwasserstoffsäure ganz an Benzaldehyd gebunden ist und die Trübung durch die Anwesenheit von Cyanammonium bedingt wird, welches letztere sich während der Destillation bildet, indem wässrige Blausäurelösung beim Erwärmen Ameisensäure und Ammoniak liefert. 1 Th. des letzteren bildet mit dem Benzylwasserstoff Benzhydramid, während ein anderer Theil Cyanammonium liefert. Es blieb jedoch noch übrig, zu untersuchen, ob nicht durch neue Destillation oder auf eine andere Weise in dem künstlichen Wasser eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure erhalten werden könne. Hierüber kann ich folgende Angaben machen. Erneute Destillation der künstlichen Aqua Laurocerasi gab eine Flüssigkeit, welche kurz hernach braun und völlig unbrauchbar wurde.

Durch Destillation von Blutlaugensalz, Schwefelsäure und Bittermandelöl entsteht ein Destillat, welches fast ganz frei von Benzaldehyd ist. Um keine Verunreinigung mit Ferrocyanwasserstoffsäure zu bekommen, muss eine mit dem Doppelten ihres Gewichts Wasser verdünnte Schwefelsäure gebraucht werden. Das Bittermandelöl geht somit bei dieser Destillation in seiner Totalität nicht über und auch der früher erhaltene grüne Körper von der Formel $K^2 Fe^2 Cy^6$ scheint hierbei nicht gebildet zu werden, da bei meinem Versuche ein Rückstand von dunkelblauer Farbe resultirte. Wahrscheinlich ist in diesem Falle durch Oxydation Benzoësäure gebildet, welche von der Schwefelsäure als Sulfobenzoësäure zurückgehalten wird.

Ich mischte nun 1,5 Gm. Bittermandelöl mit $^1/_2$ Liter Aq. dest., löste darin 14 Gm. Cyankalium und setzte 6 Gm. vorher mit Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu. Die Menge der Schwefelsäure war genau berechnet auf die Bildung des Sulfats, welches stets leichter als neutrales sich bildet, um die Zersetzung des Cyankaliums so rasch wie möglich zu bedingen. Obschon die Destillation auf einem Wasserbade stattfand, das Oel in dem Wasser gelöst war und somit jedes Molecül Cyanwasserstoff im Entstehungszustande auf Benzaldehyd einwirken konnte, kam eine Verbindung doch in keiner Weise zu Stande. Das Destillat war fast ausschliesslich verdünnte Cyanwasserstoffsäure, so dass auch hier an eine Zurückhaltung des Bittermandelöls durch die Schwefelsäure zu denken ist.

Hierauf mischte ich 6 Gm. Bittermandelöl mit $^1/_2$ Liter destillirten Wassers in einer tubulirten Retorte nnd löste darin 4,5 Gm. Cyankalium auf. Da Cyankalium stets einen Geruch nach Cyanwasserstoff verbreitet, dessen Entstehung von der Kohlensäure der Luft abhängig ist, glaubte ich durch einen Kohlensäurestrom das Cyankalium vollständig zersetzen zu können, worin ich mich auch nicht getäuscht fand. In den Tubus der Retorte wurde eine Röhre eingesetzt, welche mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung stand, und durch dieselbe ein regelmässiger Strom Kohlensäure in die Retorte, welche mit einem Recipienten in Verbindung gebracht wurde, geleitet. Die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure entwickelt und ehe sie in die Retorte gelangte, durch eine mit Marmorstücken zum Zwecke der Retention der Salzsäure gefüllte U-förmige Röhre geleitet. Während der Operation wurde die Retorte auf einem Wasserbad erwärmt. Das Resultat war von den früheren vollständig verschieden, indem hierbei Benzaldehyd an Cyanwasserstoffsäure gebunden überging. In der Retorte blieb doppelt kohlensaures Kali und Benzoin zurück.

Der Geruch des so erhaltenen Wassers entsprach indessen so wenig dem Geruche und Geschmacke der Aqua Laurocerasi, dass eine Verwechslung schon allein durch den Geruch

wahrnehmbar werden würde. Allerdings ist dies Reagens ein unvollkommenes und bei Vermischung mit Aqua Laurocerasi gestaltet sich die Verschiedenheit geringer, immerhin aber behalten auch solche Gemenge stets die durchdringende Schärfe des Bittermandelöls. Ich machte deshalb noch einen letzten Versuch mit ächtem Kirschlorbeeröl, wobei ich mich soviel als möglich der Methode bei der Destillation des natürlichen Wassers accommodirte. Der Versuch wurde wie der letzte ausgeführt, jedoch die Destillation nicht im Wasserbade, sondern über einer Gasflamme auf Kupfergaze ausgeführt, wobei die Retorte mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbunden wurde. Hierbei erhielt ich nun ein Kirschlorbeerwasser, welches dem natürlichen in allen Stücken entsprach. Es ist ganz frei von Ameisensäure, welche als ameisensaures Kali zurückbleibt und enthält eine grössere oder geringere Menge Cyanammonium, gerade wie die Aqua Laurocerasi, so dass dasselbe der Mohr'schen Reaction vollständig Genüge leistete. Gutes, aus Blättern destillirtes Kirschlorbeerwasser, wie ich es von verschiedenen Collegen erhielt, verhält sich übrigens auch dem salpetersauren Silber gegenüber nicht ganz gleich. Alle Proben gaben einen, beim Schütteln sich wieder auflösenden Niederschlag, bis alles Cyanammonium in Cyansilber und salpetersaures Ammoniak umgesetzt ist. Die dazu nöthige Menge Silbernitrat war bei allen verschieden, entsprechend dem wechselnden Gehalt an Cyanammonium, welches einen normalen Bestandtheil guter Aqua Laurocerasi bildet.

Die zur Bereitung künstlicher Fabrikate benutzten Oele, mögen erstere durch Zusammenschütteln oder durch Destillation bereitet sein, lassen sich leicht von einander unterscheiden. Werden die Oele auf die angegebene Weise aus den zu untersuchenden Wässern abgeschieden, so gibt das Bittermandelöl auf einem Uhrglase unter einer Glasglocke 14 Tage hingestellt Krystalle, während Laurocerasusöl in dieser Zeit unverändert bleibt und nicht die mindeste Abscheidung giebt.

Nitrobenzin wird dadurch erkannt, dass man das Wasser mit Chloroform schüttelt, das Chloroform abdampft, mit Alko-

hol und Wasser behandelt und hierauf Zink und Salzsäure einwirken lässt. Entsteht nun nach Hinzufügung von einem Stückchen chlorsaurem Kali keine Farbenveränderung, so ist die Anwesenheit von Nitrobenzin erwiesen, welches bei Behandlung mit Zink und Salzsäure Anilin gibt, das durch chlorsaures Kali in Rosanilin verwandelt wird, welches sich in der alkoholischen Flüssigkeit mit rother Farbe auflöst. Diese letzte von Hager zur Erkennung künstlich bereiteter Aqua Amygdalarum amararum angegebene Reaction hat selbstverständlich keinen Bezug auf diejenigen Destillate, welche aus Oleum Amygdalarum amararum oder Oleum Laurocerasi bereitet werden.

Neue Methode zur Bereitung von Phosphorsäure.

Von Prof. G. F. H. Markoe,*) Boston.

Die Bereitung reiner Phosphorsäure durch Einwirkung kochender verdünnter Salpetersäure ist eine der langweiligsten ungenügendsten Arbeiten, und die Schwierigkeit und Gefahr, welche mit der Verarbeitung des Phosphors verbunden sind, sind zu bekannt, um hier noch einer Anleitung zu bedürfen. Während des verflossenen Jahres habe ich nicht weniger als 1000 Pfund verdünnter Phosphorsäure dargestellt, und während dieser ganzen Zeit versucht, eine bessere Methode zu finden, als die alte. Ich habe fast jede Modification, welche vorgeschlagen worden ist, geprüft, aber gefunden, dass nicht eine einzige Mittel gewährt, um das lästige Ueberwachen des Processes zur Verhütung einer Explosion, den Verlust von Material oder gar das Zerbrechen des Apparates zu vermeiden.

Wird concentrirte Salpetersäure auf Phosphor gegossen und ein Steigen der Temperatur dadurch möglichst verhütet, dass man die Mischung in kaltes Wasser stellt, findet eine sehr geringe Einwirkung statt; wird hingegen Hitze angewandt, so erfolgt alsbald eine sehr lebhafte Reaction, die bald

*) Notiz darüber schon S. 164.

so heftig wird, dass eine Explosion stattfinden kann. Ist die Salpetersäure mit Wasser verdünnt, ist die Einwirkung mehr oder weniger lebhaft, genau im Verhältniss zur Wassermenge; ist viel von diesem vorhanden, wird die Anwendung von Hitze nothwendig. Ich bin sehr befriedigt gewesen von den Verhältnissen, welche Prof. C. L. Diehl vorgeschlagen hat in einer Abhandlung, welche 1866 dem Amer. Apothekerverein präsentirt wurde.

Ich will nicht langweilen mit der Aufzählung der über beregten Gegenstand erschienenen Literatur, sondern ohne Weiteres eine Methode der Phosphorsäurebereitung vorlegen, welche, soweit mir bekannt ist, völlig neu ist, und durch welche die Säure in sehr grossen Quantitäten, mit weniger Gefahr und mit bedeutend weniger Aufwand von Zeit, als nach irgend einer andern, bereitet werden kann.

Summe:

Phosphor	1 Theil.
Salpetersäure (sp. Gew. 1,42)	6 Theile.
Wasser	1 Theil.

Brom oder Bromwasserstoffsäure eine hinreichende Quantität.

Der Phosphor wurde mit der Salpetersäure in eine Flasche gethan, welche ungefähr doppelt so gross ist, als nöthig zur Aufnahme des Gesammtmaterials; in den Hals der Flasche wurde ein Glastrichter gesteckt und über diesen ein zweiter kleinerer gestürzt. Man gebe nun einige Tropfen Brom oder Bromwasserstoffsäure in die Flasche in kaltes Wasser und leite den Process so, dass die beiden Trichter nicht heiss werden; wenn die Reaction nachlässt, möge man die Flasche aus dem Wasser nehmen und Wärme einwirken lassen. Vortheilhaft ist es, dem Gemisch einige Körnchen Jod zuzusetzen.

Die Neuheit dieses Verfahrens besteht in der Anwendung von Brom oder Jod, oder beider in Verbindung mit Phosphor und Salpetersäure, und die platzgreifenden Reactionen sind folgende: Das Brom verbindet sich zunächst mit dem Phosphor zu Phosphorpentabromid, welches letztere durch

das vorhandene Wasser zersetzt wird in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure.

$$PBr^5 + 4(H^2 O) = H^3 PO^4 + 5 BrH.$$

Die Bromwasserstoffsäure wird aber sofort durch die Salpetersäure wieder zersetzt und es entstehen freies Brom, Stickoxyd und Wasser.

$$6 BrH + 2(HNO^3) = 6 Br + 4(H^2 O) + 2(NO).$$

Das freie Brom wirkt wieder auf neue Mengen Phosphor und der Process wiederholt sich, wie eben erklärt. Es ist ersichtlich, dass ganz unbedeutende Mengen Brom, bei continuirlicher Benutzung ungeheure Mengen Phosphor in Phosphorsäure überzuführen vermögen.

Wie practisch das Verfahren ist, geht daraus hervor, dass ich in den letzten sechs Wochen ca. 10 Pfund Phosphor in Phosphorsäure verwandelt habe und lege die Probe von einigen 30 Pfund 50 % Phosphorsäure (sp. Gew. 1,350) als greifbaren Beweis dafür vor, dass mein Verfahren practisch und theoretisch correct ist. Ich möchte sogar sagen, dass der Process bereits auf dem Papier fertig war, bevor noch ein einziges Experiment gemacht war und glaube sicher, dass durch ein recht emsiges Studium der Reactionen der Elemente und ihrer Verbindungen manche vorzügliche Methode für Arbeiten im Grossen erfunden werden könnte.

Sobald sämmtlicher Phosphor gelöst ist, bedarf es nichts weiter zur Beendigung des Processes, als den Inhalt der Flasche in eine Porzellanschaale zu giessen, die überschüssige Salpetersäure zu verdampfen und dann die syrupdicke Säure mit Wasser bis zum gewünschten Gehalt zu verdünnen. Ich halte gewöhnlich eine Lösung vorräthig, welche 50 % dreibasische Phosphorsäure enthält ($PH^3 O^4$); eine Mischung von dieser mit vier Theilen Wasser giebt die officinelle verdünnte Phosphorsäure.

Ich finde, dass, wenn beim Arbeiten etwas Jod zugesetzt wird, die Operation besser verläuft, als wenn Brom allein verwendet wird, wahrscheinlich, weil sich Jodbromid bildet, welches löslich in Wasser ist. Jod bildet mit Phosphor Trijodid, welches durch Wasser sofort in Jodwasserstoffsäure und Phosphor-

säure zerlegt wird; im Weiteren verläuft der Process, wie oben beim Brom angegeben. Die kleinen Mengen Jod und Brom, welche beim Schluss der Arbeit übrig bleiben, werden bei der Verjagung der überschüssigen Salpetersäure mit verflüchtigt.

Ergänzende Bemerkungen.

Ein ernster Vorfall, durch welchen ein Mitglied unserer Gesellschaft beim Ausprobiren meiner Methode verletzt wurde, lässt mir angezeigt erscheinen, einige weitere Bemerkungen über die immerhin nöthigen Vorsichtsmaassregeln mitzutheilen. Wenn die Salpetersäure concentrirt, oder nur schwach verdünnt ist, wie oben angegeben 6 : 1, so ist es nöthig, dass genau Obacht gegeben werde, dass die Temperatur nicht so hoch steige, bis der Phosphor schmilzt, was allerdings bald geschieht, obgleich das Gefäss in kaltem Wasser steht. Durch Anwendung von Eis lässt sich jedoch der Process vollständig regeln. Brom lässt sich tropfenweise dem Phosphor, bei Anwesenheit kalter Salpetersäure, in weit grösserer Menge, als nothwendig ist, ohne alle Gefahr zusetzen. Ist dagegen Phosphor in ganz concentrirte Salpetersäure gethan, sodass die betreffende Einwirkung zu heftig geschieht, und wird dann Brom viel und schnell zugefügt, kann freilich eine Explosion des gesammten Materials herbeigeführt werden. Ich halte den Character einer solchen Explosion ähnlicher dem Explodiren feuchter Schiessbaumwolle, bewirkt durch verpuffendes Schmelzen von Knallquecksilber, als wie einer Entstehung von Bromstickstoff, wie Prof. Maisch meint. Ich habe eine Menge Versuche mit meinem Process gemacht, dabei ganz starke Salpetersäure verwendet und das Brom tropfenweise zugesetzt, habe aber niemals irgend welche Unbequemlichkeiten gehabt, obgleich ich Quantitäten, wie folgende, auf einmal benutzt habe:

Phosphor	16 Unzen.
Salpetersäure	96 „
Wasser	16 „
Brom	1 Drachme.
Jod	15 Gran.

Um nun den heftigen Angriff, welcher bei der Verbindung von Brom und Phosphor bei Gegenwart von Salpetersäure hervorgerufen wird, zu vermeiden, füge ich jetzt Brom und Jod dem in Wasser vertheilten Phosphor zu und dann erst Salpetersäure. Ich will noch auf einen Punkt von grosser Wichtigkeit aufmerksam machen, nemlich, dass es zur Vermittelung der Reaction zwischen sehr grossen Quantitäten Phosphor und kalter Salpetersäure nur wenig mehr Brom oder Jod bedarf, als wie bei einer oder zwei Unzen Phosphor.

Wird anstatt Brom Bromwasserstoffsäure benutzt, kann dieselbe dem Phosphor und der Salpetersäure auf einmal zugefügt werden. Festes Jod wirkt auf Phosphor in Substanz viel weniger heftig ein, als Brom und desshalb bedarf auch der Zusatz von 10—20 Gran desselben zu Phosphor, unter Wasser oder Salpetersäure, keiner besondern Aufmerksamkeit. Im Allgemeinen möge der Grundsatz gelten: je stärker die Salpetersäure, je mehr Brom angewandt wird, und je grösser die Hitze ist, desto stärker wird die Reaction, und umgekehrt, je verdünnter die Säure, je weniger Brom und je niedriger die Temperatur ist, desto leichter lässt sich der Process controlliren. Ich will nun die Einzelheiten von zwei Versuchen mittheilen, welche Modificationen des Processes geben, die mir jede Gefahr einer Explosion ausser Frage zu lassen scheinen.

No. 1.

Phosphor	16 Unzen.
Salpetersäure (1,42 sp. G.)	96 „
Wasser	96 „
Brom	1 Drachme (gemessen).
Jod	15 Gran.

Das Jod wurde im Brom gelöst und die Mischung in eine 7,5 Literflasche geschüttet, welche das Wasser enthielt, und in diesem gelöst. Sodann wurde der Phosphor zugesetzt, endlich die Salpetersäure; endlich, nachdem die Glastrichter dem Flaschenhals eingefügt waren, wurde der ganze Apparat

in ein grosses Steinbassin gesetzt. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Reaction bedeutend matter, und es wurde eine Gallone (3,5 Liter) heisses Wasser in das Bassin geschüttet, um sie wieder etwas in Schwung zu bringen. Sobald das Wasser kalt war, wurde es entfernt und durch frisches, warmes ersetzt. Nach Verlauf von 48 Stunden war sämmtlicher Phosphor gelöst.

No. 2.

Phosphor	8 Unzen.
Salpetersäure (1,42 sp. G.)	48 „
Wasser	24 „
Brom	1 Drachme (gemessen)
Jod	15 Gran.

Das Wasser und der Phosphor wurde in eine 5 Liter-Flasche gethan, dann das Brom tropfenweise, darnach das Jod, endlich die Salpetersäure zugegeben, die Trichter aufgesetzt und nun wurde der Apparat in ein kaltes Wasserbad gestellt. Die Einwirkung begann langsam, und nahm so zu, dass nach Verlauf einer Stunde die Flasche ganz warm war. Nun wurde 0,5 Liter Wasser von 45° F. dem Wasserbade zugesetzt. Am folgenden Morgen ging die Reaction langsam und das Wasserbad wurde entfernt. Nunmehr verlief der Process ohne weitere Unterbrechung den Tag über und nach 24 Stunden vom Beginn an war der Phosphor gelöst, mit Ausnahme einiger kleiner schwimmender Stückchen. Es war kein Versuch gemacht worden, den Process irgendwie zu beschleunigen, obgleich dies durch Anwendung einer gelinden Wärme hätte sehr leicht geschehen können. Meinen früheren Versuchen gemäss ist es vielleicht angezeigt, folgendes anzunehmen: Es ist wohl bekannt, dass der Phosphor zwar Verbindungen mit Chlor eingeht, das Tri- und das Pentaphosphorchlorid; diese Verbindungen zersetzen sich aber bei Gegenwart von Wasser, das Trichlorid in Chlorwasserstoff- und phosphorige Säure:

$$PCl^3 + 3(H^2 \Theta) = 3(HCl) + H^3 P\Theta^3,$$

und das Pentachlorid in Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure:

$$PCl^5 + 4(H^2 \Theta) = 5(HCl) + H^3 P\Theta^4.$$

Desswegen glaubte ich, dass Phosphorsäure könnte gemacht werden durch Auflösen des Phosphors in Nitrochlorwasserstoffsäure, welche freies Chlor enthält, und dass dieses jene Verbindungen bewirken möchte. Ich machte desshalb Versuche mit Königswasser allein, fand aber das Resultat völlig unbefriedigend, das Arbeiten viel zu langsam. Auf Zusatz einer Kleinigkeit Brom oder Jod ging der Process bereits in der Kälte vorwärts, verlief aber nicht schneller, als in den Versuchen, bei denen die Salpetersäure in demselben Verhältnisse mit Wasser verdünnt war, als hier mit Chlorwasserstoffsäure, woraus ersichtlich, dass diese vollständig überschüssig war. Ich bemerke hier noch, dass Prof. Attfield die Verwendung von zwei Trichtern als Condensatoren bei der Phosphorsäurebereitung empfiehlt. Ich weiss nicht, wer das zuerst vorgeschlagen hat, aber ich habe diesen Kunstgriff längst vor dem Erscheinen der Attfield'schen Chemie angewandt, und ihn auch, soweit es mich betrifft, völlig selbstständig erdacht. Ich erwähne dies nur, weil bemängelt worden ist, dass ich dem Prof. Attfield nicht die Ehre dieser Erfindung gegeben hätte. Ich bin zwar in vieler Beziehung dem Prof. Attfield ein dankbarer Schuldner, aber gerade für diese Sache nicht.

Ich will jetzt noch eine Arbeitsformel ausgeben für diejenigen, welche gewohnt sind nur kleine Quantitäten Phosphorsäure darzustellen.

Phosphor	2 Unzen.
Salpetersäure (1,42 sp. Gew.)	12 „
Wasser	12 „
Brom	40 — 60 Gran.
Jod	10 „

In eine Flasche (oder ein Steingefäss), welche doppelt so gross ist, als nöthig zur Aufnahme des Materials, wurde zunächst das Wasser mit dem Phosphor gethan, dann das Jod, zuletzt das Brom *tropfenweise* zugefügt; sobald die Reaction nachgelassen, wurde die Salpetersäure zugesetzt, die Glastrichter werden dem Halse eingefügt, der Apparat in ein Wasserbad gestellt, so, dass das Wasser die gleiche Höhe

mit der im Apparat befindlichen Flüssigkeit erhält und nun wird der Process sich 24 Stunden lang selbst überlassen. Sollte nach dieser Zeit nicht sämmtlicher Phosphor gelöst sein, möge ein wenig Wärme angewandt werden. Sobald die völlige Lösung stattgefunden hat, wird der Gefässinhalt in eine Porzellanschaale geschüttet, und in dieser erhitzt zur Austreibung überschüssiger Salpetersäure, des Brom und des Jod. Es bedarf hierzu der Anwendung einer Hitze von ungefähr 400° F. Nun löst zwar syrupartige Phosphorsäure bei dieser Temperatur die Glasur der besten Schaalen; dies kommt aber practisch nicht in Betracht, da beim Verdünnen der Säure die Kieselsäure vollständig wieder ausgefällt wird. Die so resultirende Säure möge nun bis zum spec. Gew. 1,350 verdünnt werden, um eine Säure von 50 % H^3PO^4 zu erhalten, die gleichzeitig fünfmal stärker ist, als die officinelle, verdünnte Phosphorsäure von 10 % = 1,056 spec. Gew. Eine solche starke Säure eignet sich ganz besonders zur Fabrikation der Syrupe der Phosphate von Eisen, Chinin und Strychnin, sowie der gemischten Syrupe der Phosphate von Eisen, Calcium, Kalium, Natrium etc.

Bei Gelegenheit der Discussion dieses Aufsatzes auf der Amerikan. Apothekervereins - Generalversammlung in Boston wurde die Frage ventilirt, ob Amerik. Phosphor Arsen enthielt. Ich habe inzwischen diese Sache geprüft, und gefunden, dass sämmtlicher Phosphor, den ich geprüft habe, und der in New Jersey fabricirt wurde, Arsen enthielt. Ich erhielt von einer Portion Phosphorsäure, welche 4 Kilo Phosphor entsprach, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Portion Arsensulfid, welche 0,600 g. Arsenigsäureanhydrid entsprach. Indess ist keineswegs gesagt, dass nicht andere Posten Phosphors grössere Mengen enthalten können, und desshalb sollte die Befreiung der Säuren von Arsen mittelst Schwefelwasserstoffes von der Landespharmacopöe verlangt werden. In dem Process, welchen ich zur Phosphorsäurebereitung vorgeschlagen habe, ist ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure angewandt, und das mit Recht. Es ist bei Gegenwart freier Salpetersäure die Bildung von Jod- oder

Bromstickstoff nicht möglich und daher die Gefahr einer Explosion fern gehalten. Sobald der Phosphor gelöst ist nach irgend einer der angegebenen Methoden, kann mehr Phosphor zugesetzt und in Lösung gebracht werden, und wo Sparsamkeit des Materials geboten ist, wie z. B. in chemischen Fabriken, würde es vielleicht practisch sein, den Process bis an seine Grenzen fortzuführen. Ich habe indessen gefunden, dass, wenn ein Ueberschuss von Phosphor angewandt und der Process bis zu Ende geführt wurde, stets eine bedeutende Menge phosphoriger Säure entstand. Beim Eindampfen einer solchen Mixtur von phosphoriger und Phosphorsäure zum Syrup wurden starker Knoblauchgeruch, sowie ununterbrochene blitzartige Erscheinungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit beobachtet. Dies rührt her von der Zersetzung der phosphorigen Säure in Phosphorwasserstoff (welcher sofort Feuer fängt) und in Phosphorsäure; ist Arsen vorhanden, so wird dieses von der phosphorigen Säure reducirt, zunächst zu arseniger Säure, sodann zu metallischem Arsen, welches in Gestalt eines schwarzen Pulvers in der Flüssigkeit umherschwimmt. Um solche Resultate zu vermeiden, ist ein gewisser Ueberschuss von Salpetersäure nöthig. Es muss nothwendig hinzugefügt werden, dass die Anwendung reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,420 nicht unbedingt erforderlich ist; schwächere Säure, welche leichter im Handel zu haben ist, verrichtet dieselben Dienste, wenn sie in der adäquaten Menge verwendet wird. (*Proceedings of the American Pharm. Association 1875.*) *Elsner.*

Ist Ozon ein Begleiter der Oxydation ätherischer Oele?

Von Chr. T. Kingzett.

Man nimmt bis jetzt allgemein an, dass die Oxydation des Terpenthinöls mit der Erzeugung von Ozon verknüpft ist. Da mir hierüber demungeachtet Zweifel aufstiegen, so entschloss ich mich zu einer Reihe von Versuchen, und eröffnete

dieselbe mit solchen, welche über den Grad der Absorption von Sauerstoff durch Terpenthinöl und ähnliche Materien Aufschluss geben sollten. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Flüssigkeiten in graduirte Röhren mit Luft oder Sauerstoff eingeschlossen und das Volum des Gases von Zeit zu Zeit abgelesen.

Einige Flüssigkeiten zeigten eine bedeutende Absorptionskraft für den Sauerstoff der Luft und den reinen Sauerstoff. So nahmen wenige CC. Steinöl binnen 36 Tagen 25 CC. d. h. die ganze darüber stehende Quantität Sauerstoff auf. Terpenthinöl absorbirte binnen 14 Tagen (im Schatten) aus der Luft 10,5 CC. Sauerstoff, d. i. die ganze darin befindliche Menge.

Benzin verhielt sich während 40 Tagen indifferend gegen den Sauerstoff. Auch mit mehreren ätherischen Pflanzenölen wurden derartige Versuche angestellt. Sämmtliche Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen gestellt.

Angewandte Flüssigkeiten.	Absorbirten Sauerstoff in C. C.	Anzahl der Tage.	Täglich.
			C. C.
Kümmelöl	18 (aus Sauerstoff)	6	3
Bergamottöl	12 „	4	3
Wachholderöl	5 „	2	2,5
Cubebenöl	4 „	2	2
Citronenöl	16 „	13	1,2
Steinöl	25 „	33	0,7
Terpenthinöl im Sonnenschein (a)	220 „	6	36,6
„ „ Schatten (b) .	20 „	36	0,6
„ „ „ (c) .	10 (aus der Luft)	14	0,75
Chamillenöl	6 (aus Sauerstoff)	11	0,55
Aether (absoluter) (a) . . .	6,5 „	34	0,19
Aether (absoluter) (b) . . .	6,5 (aus d. Luft)	34	0,19

Als man hierauf diese Flüssigkeiten mit Iodkaliumkleister schüttelte, nahm dieser in allen Fällen mehr oder weniger schnell eine blaue Farbe an; merkwürdigerweise niemals sofort, was man doch hätte erwarten müssen, wenn in den Flüssigkeiten Ozon gewesen wäre. Es vergingen sogar bei den meisten, z. B. beim Bergamottöl, mehrere Minuten, ehe die Färbung einzutreten anfing.

Offenbar enthielten also diese oxydirten Flüssigkeiten eine Materie, welche ähnliche Eigenschaften wie das Ozon besass. Dies bestätigte sich, als man diese Flüssigkeiten in Röhren mit Jodkaliumlösung zusammenbrachte, die Mündungen der Röhren mit Papier bedeckte, und das zerstreute Tageslicht darauf einwirken liess. Bei Aether, Steinöl, Terpenthinöl und Kümmelöl zeigte sich an dem Berührungspunkte der beiden Flüssigkeiten sofort ein gelber Streifen, ein Zeichen, dass das wirksame Agens entweder schon vorhanden oder wenigstens rasch entstanden war. In allen übrigen Fällen verlief erst einige Zeit, aber die Reaction blieb nie aus und wurde auf Zusatz von Kleister noch augenfälliger. Sehr gute Resultate erhielt man auch, als man die Röhren einer Temperatur von etwa 70° C. im Wasserbade aussetzte und die Mündungen derselben mit in Jodkaliumkleister getauchten Papier verschloss; die besten aber beim Vermischen der Flüssigkeiten mit dem Reagens in Uhrgläsern.

Da das Kümmelöl und Terpenthinöl die entschiedensten Reactionen gegeben hatten, so wandte ich dieselben bei den meisten andern Versuchen an. Diese Versuche führten zu dem Schlusse, dass der bei der Oxydation jener Oele erzeugte wirksame Stoff zwar dem Ozon ähnliche Eigenschaften besitzt, aber kein Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, sondern ein Oxyd des Terpens ($\text{C}^{10}\text{H}^{10}$), und zwar Terpenoxydhydrat ($\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O} + \text{H}^2\text{O}$) ist. Zur Rechtfertigung dieses Schlusses diene Folgendes.

Setzt man Terpenthinöl bei Gegenwart von Feuchtigkeit der Luft oder dem Sauerstoffe aus, so oxydirt es sich und es entsteht eine Materie, welche dem Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ähnelt, in so fern sie sich gegen Jodkalium ebenso verhält. Mit dem Wasserstoffsuperoxyd stimmt sie auch darin überein, dass sie mit durch Schwefelsäure angesäuerter Chromsäurelösung eine violette Färbung hervorbringt. Sie kann aber kein Wasserstoffsuperoxyd sein, weil sie, obgleich in Wasser etwas löslich, ihre Eigenschaften durch längeres Kochen nicht verliert. Wiederum gleicht sie jenen beiden Körpern dahin, dass sie durch Mangansuperoxyd gänzlich zer-

stört wird, weicht aber von ihnen darin ab, dass sie stabiler ist, indem sie bis zu einem gewissen Grade der Einwirkung von unterschwefeligsaurem Natron und von weit über dem Kochpunkte des Wassers liegenden Temperaturen widersteht. Wenn sie auch durch Mangansuperoxyd oder andere Agentien zerstört ist, so erzeugt sie sich doch wieder bei der Berührung mit Luft und Feuchtigkeit.

Endlich wird diese dem Ozon ähnliche Materie beim Kochpunkte des Terpenthinöls (160° C.) zerstört, ferner in Gegenwart von Chlorzink schon bei Temperaturen, wo Ozon und Wasserstoffsuperoxyd noch keine Veränderung erleiden. Ferner wird sie zerstört durch andere entwässernde und gewisse oxydirende Agentien.

Durch Erhitzen auf 100° bei Gegenwart von Wasser concentrirt sie sich, aber in dem Oele, welches bei dieser Temperatur überdestillirt, befindet sich nichts davon. Sowie man das überdestillirte Oel jedoch an die Luft stellt, so beginnt die Bildung der Materie wieder von Neuem.

Dem Terpenthinöl schreibt man allgemein die Fähigkeit zu, die in seiner Nähe befindliche Luft zu ozonisiren, eine gewisse Menge Ozon selbst aufzunehmen und dadurch oxydirt zu werden. Man stützt sich dabei auf die Thatsache, dass Jodkaliumpapier, welches man den Dämpfen solchen Oeles aussetzt, rasch die bekannte Reaction auf Ozon giebt; allein der Grund dieses Verhaltens liegt in der Verdunstung und Oxydation des Oeles, denn Oel, das man mit Mangansuperoxyd oder Chlorzink oder einem andern, den wirksamen Stoff zerstörenden Körper behandelt hat, erlangt nicht eher wieder die Fähigkeit, auf die benachbarte Luft einen Einfluss auszuüben, bis es eine Zeitlang in Berührung mit derselben (und mit Feuchtigkeit?) gewesen ist.

Mit dem Studium der Zusammensetzung und Constitution dieses Oxydationsproducts des Terpenthinöls, welches so interessante Eigenschaften besitzt, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt. (*Pharm. Journ. and Transact., Aug. 1874.*).

W.

B. Monatsbericht.

Einfluss der comprimirten Luft auf Gährungserscheinungen.

Bert beobachtete, dass Fleisch noch völlig geniessbar und unverdorben war, nachdem es sich einen Monat lang unter einem Druck von 23 Atmosphären in Sauerstoffgas befunden hatte. Comprimirte Luft besitzt daher conservirende Eigenschaften, wohl in Folge der Tödtung der Vibrionen durch den starken Druck. Eier, Harn, Milch, Wein, Brot, Stärkekleister und frische Früchte bleiben gleichfalls vor jeder Veränderung bewahrt, wenn sie in comprimirter Luft sich befinden, dagegen wirken Speichel — und Pankreasferment, Diastase, Pepsin, Myrosin, Emulsin, sowie das invertirende Ferment der Bierhefe darin unbehindert weiter. Also werden durch comprimirte Luft nur die sogenannten physiologischen Fermente, nicht aber die chemischen unwirksam. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII, pag. 208. Sept. 1875.*). Dr. *G. V.*

Das Gummi des Weines und sein Einfluss auf die Glucosebestimmung.

Chancie hält die von Pasteur aus dem Wein dargestellte Substanz, welche er als Gummi bezeichnete, und den von Béchamp isolirten Körper A. für identisch. Beide Stoffe haben gleiches Ansehen, mit Ausnahme der Färbung, welches von der unvollständigen Entfernung der Weinfarbstoffe herrühren muss. Sie reduciren alle beide eine alkalische Kupferlösung; es entstehen gelblich rothe Flocken, welche selbst bei anhaltendem Kochen keine rein rothe Färbung annehmen. Sie theilen die Wirkung auf das polarisirte Licht und gehen beide mit NO^5 behandelt, in Mucinsäure über. Ebenso soll die reducirende Substanz, welche Neubauer, Hoppe-Seiler, Schober und andere deutsche Chemiker erhalten haben, mit dem Gummi von Pasteur identisch sein und nicht zu den Dextrinen gerechnet werden können.

Die Roussin'sche Methode, dieses Gummi von dem Dextrin zu trennen, wendete Verf. an und bemerkt, dass eine Fällung des Weinsteins vorausgehen muss, ehe das Gummi gefällt und so von dem Dextrin getrennt wird, wenn es darin vorkommen sollte. Nach dieser Eigenschaft kann dieser Körper nach dem Verf. nicht zu den Dextrinen gezählt, sondern als ein Gummi und zwar als ein dextrogyres Gummi gehalten werden.

Bei der Glucosebestimmung des Weines soll auf dieses Gummi kein grosses Gewicht zu legen sein, wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren annimmt, dass 1 Liter Wein kaum 1 g. dieses Gummis oder $^1/_7$ der Glucosen enthält.

Die von Béchamp isolirte und mit B. bezeichnete Substanz, welche schon von Mauméné angegeben wurde, soll ebenfalls keine Ursache abgeben, die gewöhnliche Glucosebestimmung zu verändern, denn die reducirende Eigenschaft derselben auf alkalische Kupferlösung entspricht höchstens einigen decig. Glucose à Liter. (*Répert. de Pharmacie. No. 19. Oct. 1875. p. 579.*). *Bl.*

Analyse verschiedener Weine Californiens.

Merrick untersuchte folgende Weine:

1) California Riesling 1865; blassstrohgelber und angenehm lieblicher Wein.

Spec. Gew. bei 15,5°	0,989.
Alkohol nach Volumen	12,000 %.
Rückstand bei 100°	2,050 „
Asche	0,260 „
Alkalien, als $KO.CO^2$ bestimmt	0,01 „
Unlöslicher Aschenrückstand	0,053 „

2) California Gutedel 1868. Ein besserer Wein als der Riesling, wenn auch von denselben Haupteigenschaften.

Er hat ausserdem eine liebliche Blume und ist ebenso blassgelb.

Spec. Gew. bei 15,5°	0,9906.
Alkohol nach Volumen	11,0 %.
Rückstand bei 100°	1,99 „
Asche	0,21 „
Alkalien, als $KO.CO^2$ bestimmt	0,024 „
Unlöslicher Aschenrückstand	0,04 „

3) Muscatel 1870. Dieses ist ein starker Wein, welcher den Muscatgeruch und Geschmack besitzt.

Farbe strohgelb.	
Spec. Gewicht bei 15,5°	0,9901 %.
Alkohol nach Volumen	13,0 „
Rückstand bei 100°	2,45 „
Asche	0,24 „
Alkalien, als $KO. CO^2$ bestimmt	0,03 „
Unlöslicher Aschenrückstand	0,008 „

4) Angelica No. 1. Dieses war ein sehr süsser fast syrupartiger Wein von leidlicher Blume, unangenehmen Nachgeschmack.

Farbe	bräunlich.
Spec. Gewicht bei 15,5°	1,0591.
Alkohol nach Volumen	11,50 %.
Rückstand bei 100°	13,20 „
Asche	0,272 „
Alkalien als $KO. CO^2$ bestimmt	0,045 „
Unlöslicher Aschenrückstand	0,044 „

5) Angelica No. 2. Sehr verschieden von No. 1. Er ist einem schlechten starken Sherry sehr ähnlich. Wahrscheinlich Spiritus zugemischt.

Farbe	bräunlich.
Spec. Gewicht bei 15,5°	0,9835
Alkohol nach Volumen	21,0 %.
Rückstand bei 100°	2,40 „
Asche	0,10 „
Alkalien	—
Unlöslicher Aschenrückstand	—

6) California Hock. Es ist ein schlechterer und stärkerer Wein als der entsprechende deutsche Hochheimer.

Farbe	des gewöhnlichen Hochheimers.
Alkohol nach Volumen	14,0 %.
Rückstand bei 100°	1,80 „
Asche	0,20 „
Alkalien als $KO. CO^2$ bestimmt	0,031 „
Unlöslicher Aschenrückstand	0,04 „

Demnach sind die Weine Californiens stärker als die denselben entsprechenden Deutschlands. Verf. nimmt an, dass allen Spiritus zugesetzt sei. (*The american Chemist. September 1875. No. 63. p. 85.*) *Bl.*

Verhinderung der Kesselsteinbildung.

Lesueur machte die Beobachtung an einer nach jahrelangem Gebrauch in die Reparaturwerkstätte zu Havre gekommenen Dampfmaschine, dass im Kessel sich kein Kesselstein fest angesetzt hatte, dass dagegen aus einer darin befindlichen Messingplatte sämmtliches Zink verschwunden und nur das Kupfer der Legirung in schwammiger Form zurückgeblieben war. Hierdurch aufmerksam geworden, brachte er in andere Dampfkessel Zinkabfälle und erhielt das gleiche Resultat, nirgends schlug sich der Kesselstein als feste Kruste, sondern nur als loser leicht zu entfernender Schlamm nieder. Diese schützende Wirkung des Zinks beruht ohne Zweifel darauf, dass dasselbe mit der eisernen Kesselwandung eine elektrische Kette bildet. Der hierdurch entstehende galvanische Strom veranlasst eine Zersetzung des Wassers, dessen Wasserstoff sich an dem Eisen entwickelt und hierdurch die Ansetzung des Kesselsteins unmöglich macht, indem einmal die innige Berührung des Wassers mit der Eisenfläche durch eine dünne Wasserstoffschicht verhindert ist, und indem ferner die in der Bildung begriffenen Kesselsteinschüppchen durch die hervorbrechenden Wasserstoffbläschen stets wieder zertrümmert werden. Der Dampfkessel eines Schiffes mit einer Maschine von 100 Pferdekräften soll während eines dreimonatlichen Betriebs 20 Kilogr. Zink aufbrauchen, welches natürlich bei dem angedeuteten Vorgang in Oxyd übergeführt wird. (*Annal. de Chim. et de Phys. 5. Série, t. VI. pag. 136. Sept. 1875.*)

Dr. *G. V.*

Wiederherstellung von Schriftzügen,

die durch Seewasser ausgelöscht waren. Das betreffende Papier wurde von Garside mit einer Lösung von Schwefelcyankalium (1 : 20) überpinselt und dann noch feucht über eine Schale mit heisser Salzsäure gehalten, wo alsbald die Schrift tief dunkelroth hervortrat. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 260. June 1875. p. 1006.*).

Wp.

Bildung von Anilinschwarz durch Electrolyse.

Anilinschwarz wurde bis jetzt stets so gewonnen, dass man der Lösung eines Anilinsalzes chlorsaures Kali und ein Metallsalz, in der Regel ein solches des Eisens oder Kupfers

zusetzte. Coquillion hat gezeigt, dass das Metallsalz nicht unentbehrlich ist. Wenn man nemlich in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Anilin die Electroden einer aus zwei Elementen bestehenden Bunsen'schen Kette bringt, so setzt sich nach 12 bis 24 Stunden an der positiven Electrode, mag dieselbe aus Kohle oder Platin bestehen, eine schwarze, leicht entfernbare Masse an. Dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nimmt auf einer Porzellanplatte zerrieben beim Befeuchten mit Schwefelsäure eine grünliche, durch Alkalien dagegen eine tief sammtschwarze Farbe an, verhält sich mit einem Wort wie Anilinschwarz und hat seine Entstehung der Einwirkung des nascirenden Sauerstoffs auf das Anilin zu verdanken. Werden andere Anilinsalze, besonders auch organischsaure, der Electrolyse unterworfen, so entstehen zwar analoge, aber nicht identische Körper. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 350.*). Dr. *G. V.*

Fluorescenz von Substanzen in Ricinusöl.

Charles Horn giebt an, dass gewisse organische Farbstoffe, die in wässriger oder alkoholischer Lösung keine Fluorescenz haben, dieselbe bei Lösung in Ricinusöl ganz prächtig zeigen. Bei denjenigen mit schwacher Fluorescenz ist dieselbe bedeutend verstärkt.

Persio zeigt in Ricinusöl ein brillantes Orange, Extracte von Angolaholz und Blauholz stark apfelgrüne Fluorescenz. Die bekannte Fluorescenz der Curcuma war in dem öligen Lösungsmittel mindestens dreimal stärker, lebhaft smaragdgrün, allein vergleichlich dem Ansehn des besten Uraniumglases unter ähnlichen Umständen. Bei Untersuchungen über Fluorescenz empfiehlt es sich daher, das Ricinusöl als Lösungsmittel anzuwenden. (*Scientific Amer. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875 pag. 277.*). *R.*

Einen verbesserten Bürettenverschluss

giebt George A. König in Philadelphia an. Er zieht den untern, dicken Theil einer Mohr'schen Bürette über einer Bunsen'schen Lampe langsam aus und lässt langsam erkalten. Dann wird seitlich zu einer Ellipse abgeschliffen. Der Verschluss geschieht durch eine Feder, an welcher sich ein genau auf den seitlichen Schliff passendes Platinplättchen befindet.

Der Preis einer solchen Bürette ist 2 Dollar 50 Cent. Doch hat König auch billigere für 1 Dollar durch Mechaniker Zentmayer herstellen lassen, in dem er die Platinplatte durch Kautschuk ersetzte, der sehr gut den Probeflüssigkeiten und Säuren widersteht. (*Proc. Amer. Philos. Society.* — (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 269—272.*). *R.*

Glycerin.

Cheatham untersuchte mehrere Handelssorten Glycerin und kam zu folgenden Resultaten.

Fabricant.	Spec. Gew.	Farbe.	Geruch, kalt.	Geruch, warm.
Bower	1,250	farblos	keinen	leicht empyreumatisch
Hartmann, Laist & Comp.	1,255	farblos	keinen	empyreumatisch
Price	1,255	schwach gefärbt	keinen	leicht empyreumatisch
Sarg	1,249	farblos	fettig	leicht fettig
Gordon	1,248	farblos	empyreumatisch	empyreumatisch
Gew. Handelswaare	1,246 — 1,256	farblos	verschieden	verschieden: empyreumatisch u. fettig.

Silbernitat.	Oxalsaures Ammon.	Chlorbaryum.	Kaliumeisencyan.	Glucose.
bläuliche Färbung, kein Niederschlag	keine Reaction	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction
blaue Färbung, kein Niederschlag	keine Reaction	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction
bräunlich, schwacher Niederschlag	keine Reaction	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction
bläulich, kein Niederschlag	leichte Opalescenz	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction
hellbraun, kein Niederschlag	keine Reaction	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction
verschiedene Reaction	verschiedene Reaction	kein Niederschlag	keine Reaction	keine Reaction.

(*Americ. Journ. of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 344 seq.*). *R.*

Ueber die Verwandlung von Brucin in Strychnin.

Sonnenschein's Angabe, dass sich Brucin durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in Strychnin verwandeln lasse, hat Cownley nicht bestätigt gefunden und ist daher geneigt zu der Annahme, dass S. mit einem stark strychninhaltigen Brucin gearbeitet habe. Dagegen fand er wie früher schon Strecker, dass sich bei der Einwirkung überschüssiger warmer Salpetersäure auf Brucin gelbe in Aetzkali lösliche Krystalle bilden, welche eine Nitrobase (Cacothelin von Strecker) zu sein scheinen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 304. April 1876. p. 811.*) *Wp.*

Ueber substituirte Benzylverbindungen

berichten C. Loring Jackson und Woodbury Lowry. Parabrombenzylbromid $C^4 H^4 Br, CH^2 Br$, erhalten durch Einleiten von Bromdämpfen in den Dampf von siedendem Parabromtoluol. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, ist in $H^2 O$ unlöslich, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1672.*) *C. J.*

Die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrobenzol

studirte J. A. Roorda Smit. Das schwefligsaure Ammon stellte er dar, indem er feuchte SO^2 und NH^3 in absoluten Alkohol leitete. 60 g. Nitrobenzol und 170 g. schwefligsaures Ammon (1 Mol. auf 3 Mol.) wurden nach Zusatz von 1 Liter $C^2 H^5 OH$ am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erhitzt, wobei, um alkalische Reaction zu behalten, Ammoniumcarbonat zugesetzt wurde. Nach circa 28 Stunden war alles Nitrobenzol verschwunden. Die erhaltenen Krystalle gaben bei der Analyse die Zusammensetzung

$$C^6 H^5 . NH . SO^3 . NH^4.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1442.*) *C. J.*

Eine neue Benzoldisulfosäure.

Erhitzt man nach L. Barth und C. Senhofer Benzolmonosulfosäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure etwa eine Stunde lang, behandelt mit H^2O und sättigt die Lösung mit Bleicarbonat, zersetzt das vom $PbSO^4$ getrennte Bleisalz mit H^2S und neutralisirt die freie Säure mit K^2CO^3, so erhält man nach der Concentration Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren einseitige Prismen darstellen, ein Molecül H^2O enthalten und Metabenzoldisulfosäure $C^6H^4(SO^3H)^2$ sind. Das Kupfersalz $C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3\\SO^3\end{matrix}\right.Cu$, erhalten durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer, bildet grüne, sehr feine, in H^2O sehr leicht lösliche Nadeln, die 6 Molecüle Krystallwasser enthalten. Das auf dieselbe Weise dargestellte Zinksalz krystallisirt in flachen Nadeln mit $4H^2O$.

Metadicyanbenzol $C^6H^4(CN)^2$, erhalten durch Erhitzen des Kalisalzes der Benzoldisulfosäure mit dem gleichen Gewicht KCN, wobei es als krystallinischer Körper sublimirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln erhalten wird. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht H^3N, und Säuren fällen aus der Lösung Isophtalsäure:

$$C^6H^4(CN)^2 + 2KOH + 2H^2O = C^6H^4(COOK)^2 + 2H^3N.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1477. 1875.*). C. J.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzylchlorid.

B. Aronheim erhitzte Benzylchlorid mit einprocentigem Natriumamalgam längere Zeit im Oelbade auf 110 bis 120°. Es entweichen Salzsäuredämpfe und das Reactionsproduct enthielt neben unverändertem Benzylchlorid Stilben und hochsiedende Oele.

So interessant auch die Erscheinung ist, dass HCl-Entwickelung durch Natriumamalgam erzeugt werden kann, so ist die Deutung der Reaction wegen der unangenehmen Nebenproducte noch sehr erschwert. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1406.*). C. J.

Ueber m-Chlornitrobenzol.

F. Beilstein und A. Kurbatow fanden, dass bei der Chlorirung des Nitrobenzols (durch Chlor bei Gegenwart von Jod) eine weit befriedigendere Ausbeute erhalten wird, wenn statt Jod Antimonchlorür genommen wird. Durch fractionirte Destillation wird m-$C^6 H^4 Cl NO^2$ von den übrigen Producten getrennt. Aus den höher siedenden Antheilen wurde Dichlornitrobenzol $C^6 H^3 Cl^2 NO^2$ erhalten. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1417.*). C. J.

Derivate des Tribrombenzols.

Nitrotribrombenzol $C^6 H^2 NO^2 Br^3$ erhielt C. Loring Jackson durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Tribrombenzol. Es bildet harte, gelblich-weisse Krystalle, ist unlöslich in $H^2 O$, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Dinitrotribrombenzol $C^6 H(NO^2)^2 Br^3$ wird erhalten durch längeres Digeriren von $C^6 H^3 Br^3$ mit einem Gemisch von conc. $H^2 SO^4$ und rauchender HNO^3, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln und verhält sich gegen Lösungsmittel, wie obige Verbindung. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1172.*). C. J.

Benzselenaldehyd,

die dem Bittermandelöl entsprechende Selenverbindung, stellte Granville Cole dar durch Behandlung von Selenkaliumlösung mit Benzolchlorid. Das Selenbittermandelöl $C^7 H^6 Se$ krystallisirt in gelben Nadeln, die einen sehr unangenehmen Geruch haben. Es schmilzt bei 70°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1165.*). C. J.

Nitrirte Benzylchloride.

Carl Wachendorff theilt vorläufig mit, dass, während bei gewöhnlicher Temperatur Br und Cl auf Orthonitrotoluol nicht einwirken, bei Temperaturen von 150—200° Cl und Br glatt aufgenommen werden. Er erhielt ein aro-

matisch riechendes gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu feinen Nadeln erstarrte von der Zusammensetzung

$$C^6 H^4(NO^2) CH^2 Cl.$$

Das Orthonitrobenzylbromid ist dem Chlorid sehr ähnlich. Das Brom scheint sehr lose gebunden zu sein; denn eine alkoholische Lösung des Bromids mit $AgNO^3$ gekocht scheidet sofort AgBr aus:

$$C^6 H^4(NO^2) CH^2 Br + AgNO^3 = C^6 H^4(NO^2) CH^2 . NO^3 + AgBr.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1101.*). C. J.

Derivate des Diphenylamins.

Leitet man nach R. Gnehm in eine Eisessiglösung von Diphenylamin Chlorgas, bis sich Krystalle abscheiden, behandelt die Krystallmasse mit Alkohol, so krystallisirt als Hauptproduct Tetrachlordiphenylamin $N \begin{cases} C^6 H^3 Cl^2 \\ C^6 H^3 Cl^2 \\ H \end{cases}$ in farblosen Prismen oder Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

Analog erhält man bei Anwendung von Methyldiphenylamin als Reactionsproduct Tetrachlormethyldiphenylamin $N \begin{cases} C^6 H^3 Cl^2 \\ C^6 H^3 Cl^2 \\ CH^3 \end{cases}$.

Methyldiphenylamin wurde mit rauchender HCl im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 150° erwärmt; der Inhalt war in eine blaue Flüssigkeit verwandelt, aus der sich bald Krystalle von salzsaurem Diphenylamin abschieden. Die Einwirkung verläuft demnach in folgendem Sinne:

$$N \begin{cases} C^6 H^5 \\ C^6 H^5 \\ CH^3 \end{cases} + HCl = CH^3 Cl + N \begin{cases} C^6 H^5 \\ C^6 H^5 \\ H \end{cases}.$$

(*Ber. der deutsch. chm. Ges. VIII, 1040.*). C. J.

Derivate der Phosphenylsäure.

A. Michaelis und E. Benzinger erhielten:

1) Phosphenylsäureäthyläther, durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Alkohol, eine farblose, dicke Flüs-

sigkeit von der Zusammensetzung $C^6 H^5 PO \begin{smallmatrix} OC^2 H^5 \\ OC^2 H^5 \end{smallmatrix}$, ist schwerer als $H^2 O$ und darin unlöslich. Analog verhält sich der entsprechende Methyläther.

2) Nitrophosphenylsäure $C^6 H^4 NO^2 . PO \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$, dargestellt durch Nitrirung mit rauchender HNO^3, krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, zerfliesst an feuchter Luft. Die Alkalisalze sind in $H^2 O$ leicht löslich, gelbgefärbt und unkrystallisirbar.

Das Barytsalz $C^6 H^4 NO^2 POO^2 Ba + 2 H^2 O$ bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen und ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Das saure Barytsalz $(C^6 H^4 NO^2 POO^2 H)^2 Ba + 2 H^2 O$ bildet weisse Blättchen und ist viel löslicher, als das neutrale Salz. Das Silbersalz ist wasserfrei, in $H^2 O$ sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Blättchen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1310.*).

C. J.

Phenylphosphorsäuren und Chloride derselben.

Gustav Jacobsen berichtet:

1) Monophenylphosphorsäurechlorid $PO(OC^6 H^5) Cl^2$ erhalten durch Erhitzen von gleichen Molecülen Phenol und Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler und fractionirte Destillation. Es ist ein schweres, stark lichtbrechendes Liquidum.

2) Monophenylphosphorsäure $PO(OC^6 H^5)(OH)^2$, aus dem Chlorid erhalten durch allmähliches Eintropfen in mässig erwärmtes Wasser und vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade. Die Säure schmilzt bei 97—98° und bildet schöne derbe Nadeln, zersetzt sich bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure

$$PO(OC^6 H^5)(OH)^2 = HPO^3 + C^6 H^5 . OH.$$

3) Diphenylphosphorsäurechlorid $PO(OC^6 H^5)^2 Cl$ erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. $POCl^3$ und fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume; ging bei 272 m.m. über bei 314—316°.

4) Diphenylphosphorsäure $PO(OC^6 H^5)^2 OH$ wurde erhalten durch mehrstündiges Erwärmen des entsprechenden Chlorids mit bedeutendem Ueberschusse von Wasser. Sie bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, sehr schwer in $H^2 O$, leicht in Alkohol löslich. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1519.*).

C. J.

Diphenylphosphinsäure.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Verbindung fanden A. Michaelis und Fr. Graeff folgenden Weg als den geeignetsten. Quecksilberdiphenyl wird mit überschüssigem Phosphenylchlorid einige Stunden lang am Rückflusskühler auf 200° erhitzt, die Masse mit Benzol ausgezogen, vom ungelösten Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirt und dann das Benzol und überschüssige Phosphenylchlorid abdestillirt. Bei 240° wird die Destillation unterbrochen, der Rückstand mit H^2O übergossen, gelinde erwärmt und sobald auf erneuertes Erwärmen keine Reaction mehr eintritt, mit verdünnter HNO^3 versetzt. Die Masse wird krystallinisch und fest und durch Umkrystallisiren aus sehr viel verdünnter HNO^3 gereinigt.

Die Diphenylphosphinsäure $P(C^6H^5)^2O^2H$ bildet haarfeine, schneeweisse Nadeln, in H^2O unlöslich, in C^2H^5OH löslich und schmilzt bei 174°. Die neutrale ammoniakalische Lösung (also diphenylphosphinsaures Ammoniak) giebt mit einer conc. Silbernitratlösung einen weissen, voluminösen Niederschlag von $P(C^6H^5)^2O.OAg$, welches aus H^2O in seideglänzenden weissen Nadeln krystallisirt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1304.*). C. J.

Phenylirte Phosphorsäuren.

O. Wallach und Th. Heymer erhielten durch tropfenweise Einwirkung eines Gemenges gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid Phosphanilsäurediphenyläther

$$3\,C^6H^5OH + C^6H^5NH^2 + PCl^5 =$$

$$PO\begin{cases}NH\,.\,C^6H^5\\ O\,.\,C^6H^5\\ OC^6H^5\end{cases} + C^6H^5Cl + 4\,HCl.$$

Nach dem Waschen mit Wasser und abwechselnd wiederholtem Durchschütteln mit Natronlauge und Salzsäure — zur Entfernung von Phenol und Anilin — bleibt die Substanz körnig und fest zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man sie in durchsichtigen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, die bei 127—129° schmelzen. (*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1235.*). C. J.

Cyanphenylalkohol.

Den bis jetzt noch unbekannten Cyanphenylalkohol $C^6 H^4 (CN) OH$ stellte P. Griess auf folgende Weise dar. Schwefelsaures Diazocyanbenzol wird in $H^2 O$ gelöst und so lange gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen braunen, harzartigen Substanz abfiltrirt, das Filtrat mit $H^3 N$ neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterbleibt der Cyanphenylalkohol als ein dunkel gefärbtes Oel, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird mit etwas kaltem $H^2 O$ abgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann der Destillation unterworfen. So gereinigt ist er in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, rhombischen Prismen. Er schmilzt bei 82° und zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzener Röhre unter Aufnahme von Wasser in Metaoxybenzoësäure und Ammoniak:

$$C^6 H^4 (CN) OH + 2 H^2 O = C^7 H^6 O^3 + H^3 N.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 859.*). *C. J.*

Derivate des Diphenylamins

stellte R. Gnehm dar.

Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom erhielt er, wie Hofmann, Tetrabromdiphenylamin $N \begin{cases} C^6 H^3 Br^2 \\ C^6 H^3 Br^2 \\ H \end{cases}$. Dasselbe krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Benzol und schmilzt bei 182°.

Hexabromdiphenylamin $N. (C^6 H^2 Br^3)^2. H$ wurde neben obigem bei der Behandlung einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Brom erhalten, schmilzt bei 218° und verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich.

Durch Einwirkung von Brom auf Methyldiphenylamin in Eisessiglösung erhält man Tribrommethyldiphenylamin $N \begin{cases} C^6 H^4 Br \\ C^6 H^3 Br^2 \\ CH^3 \end{cases}$, welches aus dem ersten alkoholischen Auszug in farblosen Nadeln krystallisirt, in $H^2 O$ unlöslich, leicht löslich in $C^2 HOH$ und $C^6 H^6$ ist und bei 98° schmilzt, und beim ferneren Behandeln der Masse mit Alkohol zwei verschiedene

Tetrabrommethyldiphenylamine $N \begin{cases} C^6 H^3 Br^2 \\ C^6 H^3 Br^2 \\ CH^3 \end{cases}$, von denen das erstere bei 129° schmilzt, das zweite bei 182° und schwerer löslich in Alkohol ist. Beide krystallisiren in farblosen Nadeln oder Prismen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Bromverbindungen: Trotz fortgesetzter Einwirkung war eine Veränderung des Methyldiphenylamins nicht zu constatiren. Dagegen lieferten Tri- und Tetrabrommethyldiphenylamin Methyldiphenylamin; entsprechend wurden Tetra- und Hexabromdiphenylamin zu Diphenylamin reducirt.

Ferner behandelte Verfasser Tribrommethyldiphenylamin mit HNO^3. Die Analyse des erhaltenen Productes führte zu der Formel

$N \begin{cases} C^6 H^2 Br (NO^2)^2 \\ C^6 H^2 Br (NO^2)^2 \\ H \end{cases}$ Tetranitrodibromdiphenylamin; es wird also bei der Einwirkung der Salpetersäure die Methylgruppe eliminirt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 924.*) *C. J.*

Nitrosothymol und seine Derivate.

Das Nitrosothymol wird nach R. Schiff erhalten durch Behandlung von in verdünnter Kalilauge gelöstem Thymol mit salpetrigsaurem Kali und H^2SO^4; die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse wird aus Benzol umkrystallisirt und hat dann die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}(OH)NO$, ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem H^2O. Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen, die Alkaliphenolate erhält man in Form von langen, dunkelgelben Nadeln, wenn man die Flüssigkeit langsam unter der Luftpumpe verdunsten lässt. Durch Ferricyankalium wird es, in verdünnter Kalilauge gelöst, zu Nitrothymol oxydirt.

Behandelt man Nitrosothymol in der Wärme mit H Cl und Sn, so löst sich dasselbe zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten schöne Nadeln eines Zinndoppelsalzes anschiessen lässt. Giesst man eine heissgesättigte, wässrige Lösung dieses Salzes in wenig eiskaltes Wasser, so fällt eine Krystallmasse nieder, die, rasch abfiltrirt und mit wenig H^2O ausgewaschen, sich als salzsaures Amidothymol erweist $C^{10}H^{13}O.NH^2HCl$.

Leitet man in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte, ätherische Lösung von Nitrosothymol salpetrige Säure bis zur Blaufärbung, so verwandelt sich die ganze Masse in ein dickes, rothes Oel, das schon bekannte Dinitrothymol. (*Ber. d. deutsch. Chem. Ges. VIII. 1500.*) *C. J.*

Chemische Natur der Salylsäure.

Kolbe und Lautemann hatten im Jahre 1860 unter dem Namen Salylsäure die, der Benzoësäure isomere, Verbindung beschrieben, die durch Reduction der Chlorsalylsäure mittelst Natriumamalgam erhalten wird. Reichenbach und Beilstein erklärten einige Jahre später diese Verbindung für eine mit einer fremden Substanz verunreinigte Benzoësäure. Im Besitze grosser Mengen Chlorsalylsäure hat Kolbe diese Frage einer erneuten Untersuchung unterworfen und dabei experimentell den Beweis geliefert, dass wirklich bei der Reduction der Chlorsalylsäure durch Natriumamalgam Benzoësäure entsteht — nicht Salylsäure — verunreinigt durch eine schmierige, bisher noch nicht charakterisirte, fette Substanz, welche der Benzoësäure das Ansehen der Salylsäure giebt und wahrscheinlich durch Addition des nascirenden Wasserstoffs zur Benzoësäure bei deren Bildung aus Chlorsalylsäure neben Benzoleïnsäure enstanden ist. Die Reinigung der Säure geschah durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei vollkommen reine Benzoësäure theils gelöst, theils suspendirt überging, während aus dem Filtrat der in der Retorte gebliebenen schwach gelblichen und schwach sauren Flüssigkeit nach dem Erkalten sich eine schwach gelbliche schmierige Substanz in sehr geringer Menge absetzte. Die abdestillirte Benzoësäurelösung wurde heiss mit überschüssigem Kalkcarbonat versetzt, nach anhaltendem Kochen filtrirt; das ausscheidende Salz war reiner benzoësaurer Kalk. Wurde nun aber zur Lösung der aus diesem Kalksalze abgeschiedenen Benzoësäure etwas von der obigen klebrigen Substanz (in Lösung) zugesetzt, so hatte die beim Erkalten auskrystallisirende Säure keine Aehnlichkeit mehr mit den Benzoësäurekrystallen, sondern ganz und gar wieder das Aussehen der anfänglichen Salylsäure.

Dieser Versuch liefert einen neuen Beleg zu der Wahrnehmung, dass manche Verbindungen als Verunreinigungen

der Benzoësäure dieser ein von dem normalen ganz verschiedenes Aussehen zu geben vermögen. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 151.*). *C. J.*

Verhalten der Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien.

Da die Salicylsäure jetzt in grossen Mengen zu Gebote steht, ist die Gelegenheit gegeben, die Derivate derselben einem gründlichen Studium unterwerfen zu können. Es schien von Interesse, zu entscheiden, ob die Chlorsalylsäure beim Schmelzen mit Kali wieder ausschliesslich in Salicylsäure übergehe, oder ob sich gleichzeitig noch eine andere der drei isomeren Oxybenzoësäuren bilde. Der Versuch ergab H. Ost, dass sich gleichzeitig Salicylsäure und Oxybenzoësäure bilden und zwar beim Schmelzen mit Kali bedeutend mehr Oxybenzoësäure, wogegen beim Schmelzen mit Natron ungefähr gleiche Mengen beider Säuren sich bilden. Die Thatsache, dass aus der Chlorsalylsäure Oxybenzoësäure als Hauptproduct entsteht, erregte beim Verfasser die Vermuthung, dass vielleicht zunächst nur Salicylsäure sich bilde und diese durch das schmelzende Kali oder Natron in Oxybenzoësäure umgewandelt werde. Zum Versuch wurde Salicylsäure mit KOH erhitzt, bis Phenol entwich. Beim Ansäuern der Lösung des Reactionsproductes fiel nicht Salicylsäure nieder, sondern es krystallisirte die dritte Isomere, die Paraoxybenzoësäure heraus.

Neutrales salicylsaures Kalium spaltet sich beim Erhitzen auf 210 — 220° glatt in basisch paraoxybenzoësaures Kalium, Phenol und Kohlensäure:

$$2\,C^6H^4OHCOOK = C^6H^4OKCOOK + C^6H^5OH + CO^2.$$

Ganz anders ist das Verhalten des neutralen salicylsauren Natriums. Es gehen zwar dieselben Mengen Phenol und Kohlensäure fort wie beim Kalisalz, aber der Rückstand besteht aus basisch-salicylsaurem Natrium. Ebenso verhalten sich neutrales salicylsaures Barium, Strontium und Calcium.

Verfasser schmolz nun Salicylsäure mit 3 Molecülen KOH, bei 250° war die Säure noch unverändert; beim Erhitzen auf 300° liess sich in der Masse keine Salicylsäure mehr auffinden, dagegen entweichen beim Ansäuern reichliche Massen von CO^2 und Phenol schied sich ab. Der Prozess war glatt nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C^6H^4OHCOOK + 3\,KOH = C^6H^5OK + K^2CO^3 + 2\,H^2O.$$

Bei Anwendung von 4 Mol. KΘH wurde erst durch längeres Erhitzen auf 300° und darüber eine partielle Zersetzung in CO^2 und $C^6 H^5 OH$ erzielt. Sechs Mol. KΘH wirkten dagegen gar nicht mehr auf Salicylsäure ein. Dagegen lassen 6 Mol. NaΘH (vorher geschmolzen und dann rasch gepulvert) die Salicylsäure unter denselben Verhältnissen durchaus nicht unverändert, schon nach viertelstündigem Erhitzen bei 300° war nur noch wenig Säure unzersetzt. Erst 8 Mol. NaΘH wirken wie 6 KΘH. Ein Beweis, wie nothwendig es ist, Kali und Natron in ihrer chemischen Wirkungsweise aus einander zu halten.

Neutrales paraoxybenzoësaures Kalium und Natrium zerfallen beim Erhitzen auf 220° der Hauptsache nach in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. 6 KΘH zersetzen die Paraoxybenzoësäure bei 300° durchaus nicht, und verhalten sich hier 6 NaΘH ebenso.

Aus diesen Versuchen Dr. Ost's geht hervor, dass Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen mit Basen nicht unter allen Umständen leicht in Phenol und Kohlensäure gespalten werden; diese Spaltung gelingt nur durch eine bestimmte Menge Alkali, ein Ueberschuss verhindert sie vollständig. Was insbesondere die Umsetzung der Chlorsalylsäure in Oxybenzoësäure (statt nur in Salicylsäure) anbelangt, so geht daraus hervor, dass die Ortsbestimmung in der aromatischen Reihe mittelst schmelzender Alkalien auf sehr schwachen Füssen steht. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 11. S. 385.*). *C. J.*

Isomere Sulfosalicylsäuren.

Wenn man nach Ira Remsen Salicylsäure in mässig erwärmter, concentrirter Schwefelsäure löst, mit Wasser verdünnt, und Kreide neutralisirt und die Calciumsalze in Kaliumsalze umwandelt, so erhält man zwei verschiedene Salze — Krystallform und Wassergehalt differiren —, was auf zwei isomere Sulfosäuren schliessen lässt. Durch Schmelzen mit Kali erhält man keine Oxysäuren, sondern es wird, und zwar aus beiden Modificationen, Salicylsäure zurückgebildet, daneben tritt als secundäres Product Phenol auf. (*Annal. d. Chem. und Phys. Bd. 179. S. 107.*). *C. E.*

Nitrosalicylsäuren.

Nach H. Hübner geschieht die Trennung der beiden neben einander entstehenden Nitrosalicylsäuren zweckmässig so, dass man aus der essigsauren Lösung, in der nitrirt worden ist, die beiden Säuren mit viel Wasser ausfällt und durch Umkrystallisiren die schwer lösliche Parasäure absondert.

1) Orthonitrosalicylsäure bildet farblose, lichtbrechende, ein Molecül $H^2 O$ enthaltende Nadeln, schmilzt bei 125°, ohne Wasser bei 144—145°. Der Aethyläther derselben

$$C^6 H^3 (NO^2) (OH) (COOC^2 H^5)$$

wird erhalten durch Erhitzen von orthonitrosalicylsaurem Silber mit Jodäthyl in verschlossenen Röhren und bildet schön gelbe, bei 44° schmelzende Prismen.

2) Paranitrosalicylsäure bildet sehr lange, farblose, dünne, lichtbrechende Nadeln, die bei 228° schmelzen. Das Kaliumsalz derselben bildet warzenförmige, röthlich gelbe Krusten, die in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind. Das Bariumsalz krystallisirt in kleinen, büschelförmig vereinigten gelben Nadeln mit 6 Molecülen $H^2 O$, ebenso das Calciumsalz, wogegen das Zinksalz $5 H^2 O$ enthält.

Das Silbersalz $C^6 H^3 (NO^2) (OH) (COOAg)$ entsteht als weisser, flockiger Niederschlag, der aus $H^2 O$ umkrystallisirt sich in kleinen, zarten, verästelten Nädelchen von röthlich gelber Farbe absetzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1215.*). *C. J.*

Aromatische Arsenverbindungen.

Analog der Phosphenylchloridbildung durch Einwirkung von PCl^3 auf Quecksilberdiphenyl, stellte A. Michaelis durch Erhitzen von Arsenchlorid mit $Hg (C^6 H^5)^2$ das Phenylarsenchlorid $As Cl^2 C^6 H^5$ dar.

$$Hg (C^6 H^5)^2 + 2 As Cl^3 = Hg Cl^2 + 2 As Cl^2 C^6 H^5.$$

Dasselbe ist eine farblose, sehr schwere, das Licht stark brechende Flüssigkeit, zersetzt sich mit $H^2 O$ nur sehr schwer. Bei Anwendung von wenig Wasser krystallisirt das Ganze beim Erkalten, indem ohne Zweifel die Phenylarsensäure $C^6 H^5 As O (OH)^2$ sich ausscheidet.

Durch obige Reaction ist gleichzeitig die Aussicht eröffnet, das Phenyl mit Antimon, Wismuth, Bor, Titan u. s. w. zu verbinden. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1316.*).

C. J.

Eine neue Base aus dem Nachlauf des Anilins.

C. Loring Jackson löste die letzten Antheile, welche bei der Destillation einer grossen Menge von ganz hochsiedenden Anilinölen in Gestalt einer schwarzen, theerartigen Flüssigkeit erhalten wurden, unter Erwärmen in HCl. Die Lösung wurde mit $H^2 O$ verdünnt, durch nasse Papierfilter von schwarzen Oelen befreit, concentrirt und mit NaOH versetzt. Das in Freiheit gesetzte Oel begann bei 220° zu sieden; die Fraction von 280°—320° lieferte mit verdünnter $H^2 SO^4$ schwerlösliches, schwefelsaures Naphtylamin und ein schwarzes Oel, das durch Waschen mit Alkohol von dem Salze entfernt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols gab es mit starker HNO^3 eine feste, krystallinische Masse, die durch Umkrystallisation gereinigt wurde und sich als Nitrat einer neuen Base $C^{13} H^{11} NH^2$ erwies. Das Nitrat $C^{13} H^{11} NH^2 . HNO^3$ krystallisirt in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Das Hydrochlorat $C^{13} H^{11} NH^2 . HCl$ krystallisirt aus einer wässrigen etwas sauren Lösung in langen, glatten, weissen Nadeln, die in $H^2 O$ und $C^2 H^5 OH$ löslich sind.

Diese neue Base ist wahrscheinlich ein Amidotolylphenyl $C^6 H^5 C^7 H^6 NH^2$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 968.*). C. J.

Aromatische Nitrile.

Erhitzt man, nach V. Merz und K. Schelnberger, Benzol und Cyanquecksilber auf circa 400°, so entsteht, wie der Bittermandelölgeruch, den die weiterhin erlangte Benzoësäure zeigt, neben Blausäure etwas Benzonitril. Dieses ergiebt sich leichter, wenn man Benzoldampf und Cyangas durch ein glühendes Rohr leitet. Es ist hiernach sicher, dass das Cyangas, wenngleich erst bei höherer Temperatur, nach der Art des Chlors und Broms auf das Benzol einwirkt. (*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1630.*). C. J.

Aromatische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis und Fr. Graeff studirten die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Bereits früher hatten E. Dreher und R. Otto beim Erhitzen dieser

Verbindungen im zugeschmolzenen Rohre auf 180° die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid constatirt, ohne jedoch ein Phenylderivat des Phosphors isoliren zu können. Bei der Wiederholung des Versuches erhielten Michaelis und Graeff, nachdem sie die Flüssigkeit von dem reichlich gebildeten Quecksilbermonophenylchlorid abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen hatten, als ferneres Reactionsproduct bei 220° siedendes Phosphenylchlorid, so dass die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:

$$PCl^3 + Hg(C^6H^5)^2 = PCl^2C^6H^5 + HgClC^6H^5.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 922.*). C. J.

Der Schmelzpunkt der Anissäure

wurde von A. Oppenheim und S. Pfaff durch eine Reihe von Bestimmungen auf 184,2° präcisirt, entgegen den Angaben von Laurent, Ladenburg und Graebe, welche beziehungsweise 175, 175 und 173—174° gefunden hatten. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 890.*). C. J.

Cumol.

Nach F. Krafft und V. Merz wird das Cumol (Trimethylbenzol) bei Gegenwart von Jod von übergeleitetem Chlorgas mit grosser Heftigkeit angegriffen. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallnadeln. Dies Product mit Chlorjod im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, bildet feine verfilzte Nadeln und ein schweres jodhaltiges Oel, welches nach dem Abgiessen durch Destillation gereinigt wurde und sich als farbloses, bei 76° siedendes Perchlormethan CCl^4 erwies. Die daneben entstandenen Krystallnadeln sind Perchlorbenzol C^6Cl^6, welches bei 222,5° schmolz und unzersetzt bei 306—307° siedete.

Das Zerfallen des Trimethylbenzols bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor erfolgt nach nachstehender Gleichung:

$$C^9H^{12} + 15Cl^2 = C^6Cl^6 + 3CCl^4 + 12HCl.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1302.*). C. J.

Synthese des Cumols.

Oscar Jacobsen gelang es, die Identität des Cumols und des Isopropylbenzols festzustellen. Das Isopropylbenzol wurde folgendermaassen dargestellt: Blanke Natriumscheiben wurden auf das Isopropyljodid gebracht und dieses vorsichtig mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Brombenzol in wasserfreiem Aether überschichtet. Die Einwirkung verlief in der Kälte sehr langsam; nach einigen Tagen wurde der Aether mehrere Stunden im Sieden erhalten, dann abdestillirt und das Isopropylbenzol herausfractionirt. Zum Nachweise seiner Identität mit dem Cumol aus Cuminsäure wurde der Kohlenwasserstoff in $H^2 SO^4$ gelöst und aus der so erhaltenen Säure ein in der Kälte sehr leicht, in der Hitze aber wenig lösliches Strontiumsalz, sowie ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz dargestellt, welche beide mit den betreffenden, sehr characteristischen Cumolderivaten durchaus übereinstimmten. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1260.*). C. J.

Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

Paul Friese erhielt durch Einwirkung von Natriumnitromethan auf Diazobenzolnitrat, beide in wässriger Lösung, eine neue Verbindung des Azonitromethylphenyl nach der Gleichung:

$$C^6 H^5 . N^2 . NO^3 + CH^2 . Na . NO^2 = NaNO^3$$
$$+ C^6 H^5 . N^2 . CH^2 NO^2.$$

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kirschrothen, feinen verfilzten Nadeln, welche einen prächtigen Metallglanz besitzen. In conc. $H^2 SO^4$ löst sich die Verbindung mit höchst intensiver, gesättigt blauvioletter Farbe, so dass man mit einem kaum wägbaren Stäubchen sehr grosse Mengen $H^2 SO^4$ prachtvoll tiefviolett färben kann; Wasser fällt es aus dieser Lösung in rothen Flocken. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1078.*).
C. J.

Neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde.

Mischt man nach K. Reimer Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge, so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen, eine

heftige Reaction ein. Man steigert schliesslich die Temperatur und destillirt nach beendigter Reaction das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man zur Reactionsmasse eine starke Säure, so scheidet sich ein Oel aus von dem Geruch des Salicylaldehyds, welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht und sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet. Aus dieser Verbindung scheidet H^2SO^4 ein Oel ab, welches als Salicylaldehyd constatirt wurde. Die Reaction verläuft demnach wie folgt:

$$C^6H^5ONa + 3NaOH + CHCl^3 = C^7H^5O^2Na + 3NaCl + 2H^2O.$$

Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass diese Reaction eine allgemeinere ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 423.*). *C. J.*

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

O. Wallach und Th. Huth erhielten bei der Einwirkung von PCl^5 auf Benzolsulfanilid bei etwa 100° eine Substanz, die in prachtvollen, bei 120—121° schmelzenden Krystallen erhalten wird, wenn man sie durch Lösen in Benzol, Ausfällen mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol reinigt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}SO^2NCl$ oder Benzolsulfomonochloranilid. Bei der Zersetzung durch HCl lässt sich aus der entstandenen Lösung durch Alkali eine reichliche Menge festes Monochloranilin $C^6H^4ClNH^2$ abscheiden. Bei Ausdehnung derselben Reaction auf Benzolsulfotoluid, wurde bei noch so vorsichtiger Operation immer wieder das ursprüngliche Product erhalten, ohne ein Chlorsubstitutionsproduct oder eine analysirbare Phosphorverbindung isoliren zu können. Verfasser glauben, dass dem Eintreten des Chlors in diesem Falle vielleicht die in der Parastellung befindliche Methylgruppe einen Widerstand entgegen setzt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 424.*). *C. J.*

Theerbenzin und Petroleumbenzin.

Pusch hatte angegeben, dass sich mit Hilfe von einem Jodsplitter sofort erkennen lasse, ob eine vorliegende Sorte Benzin aus Theer oder aus Petroleum gewonnen worden sei, da sich im ersteren Falle das Jod mit violett-rother, im letzteren aber mit himbeerrother Farbe auflösen werde. Pusch

hat sich aber geirrt und sieht nun seine Meinung sowohl durch Flückiger, als auch durch Schaer berichtet. Es ist nämlich gezeigt worden, dass in durch Krystallisation gereinigtem Benzol und Toluol sich das Jod mit Himbeerfarbe auflöst, mit violettrother dagegen in Pensylvanischem Petroleum, in Ligroine, in verschiedenen Benzinfarben des Handels, wie in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es ist damit nicht ausgeschlossen, dass verschiedene Handelssorten Petroleumbenzin Jod mit verschiedener Farbe auflösen können. (*Journ. de Pharm. de Genève. I. annèe, Nr. 9 u. 10.*). Dr. *G. V.*

Neue Naphtalinderivate.

Als C. Senhofer in Vitriolöl gelöstes und mit $P^2 O^5$ in Glasröhren eingeschlossenes Naphtalin 3—4 Stunden lang auf 260° erhitzte, konnte er aus dem Reactionsproduct mittelst Bariumcarbonat das Bariumsalz einer neuen Säure, der Naphtalintetrasulfosäure $C^{10} H^4 (SO^2 H)^4$ abscheiden. Das Kaliumsalz bildet drüsenförmig verwachsene Nadeln. Mit der näheren Untersuchung ist Verfasser noch beschäftigt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1486.*). *C. J.*

Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate.

K. Reimer und F. Tiemann fanden, dass durch Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Phenollösung Salicyligesäure entsteht. Die Bildung derselben erklärt folgende Gleichung:

$$C^6 H^5 ONa + 3 NaHO + CHCl^3 = C^7 H^5 O^2 Na + 3 NaCl + 2 H^2 O.$$

Jedoch verläuft die Reaction nicht ausschliesslich nach diesem Schema, neben Paroxybenzaldehyd tritt noch ein rother Farbstoff auf. Man erkennt in obiger Reaction sofort ein Analogon der Kolbe'schen Darstellung von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, welche entstehen, wenn Kohlensäure bei höherer Temperatur auf Phenolalkaliverbindungen wirkt. Chloroform wird durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Ameisensäure umgewandelt, und diese und die Kohlensäure lassen sich bekanntlich als aufeinander folgende Oxydationsstufen des Grubengases auffassen $CH^2 O^2 : CH^2 O^3$. Während also Kohlensäure die Phenolalkaliverbindungen in Salicyl- und Paroxybenzoësäure überführt, veranlasst die sauerstoffärmere Ameisensäure die Bildung der entsprechenden

Aldehyde aus denselben. Wendet man bei dem Kolbe'schen Verfahren das Natriumsalz des Phenols an, so entsteht ausschliesslich Salicylsäure, wohingegen die Verfasser fanden, dass bei der Anwendung sowohl von NaHO als auch von KHO stets neben Salicylaldehyd Paroxybenzaldehyd entsteht. Der rothe Farbstoff erwies sich als Rosolsäure, die unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien (starke Alkalilauge) sich bildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salicylaldehyd.}}{2\,C^7H^6O^2} + \underset{\text{Phenol.}}{C^6H^6O} = \underset{\text{Rosolsäure.}}{C^{20}H^{14}O^3} + 2\,H^2O.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 824.*). *C. J.*

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlordracylsäure

studirte O. Hartmann. Die Chlordracylsäure wurde in wenig heissem Wasser suspendirt und nach und nach unter Erhitzen im Wasserbade die fünffache Menge vierprocentigen Natriumamalgams zugesetzt. Die stark alkalische, vom Quecksilber getrennte Salzlösung liess auf Zusatz von HCl einen flockigen, krystallinischen Körper fallen, während sich die Lösung milchig trübte von einem hernach in braunen Tropfen sich abscheidenden Oele. Beim Auflösen der abfiltrirten Masse in H^2O blieb eine harzige Substanz zurück, während ein Theil des Oeles mit in Lösung ging und sich der beim Erkalten ausscheidenden festen Säure beimischte.

Die aus dem Kalksalze durch HCl gefällte Säure hatte einen Schmelzpunkt von 115—116°, lieferte aber auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem H^2O keine reinen Krystalle. Jedoch muss angenommen werden, dass das Reductionsproduct der Chlordracylsäure Benzoësäure ist. Als dieselbe mit Wasserdämpfen in einer mit Kühlapparat verbundenen Retorte verflüchtigt wurde, besass die im Destillat enthaltene Säure alle Eigenschaften der Benzoësäure. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 204.*). *C. J.*

Ueber normalen Phenyläthylalkohol

berichtet Br. Radziszewski. Er stellte zunächst durch trockne Destillation eines Gemenges von phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium den Aldehyd der Phenylessigsäure dar und behandelte dann diesen, in wässrigem Alkohol gelöst,

mit 2% Natriumamalgam, wobei die alkoholische Lösung von Zeit zu Zeit mit $H^2 SO^4$ neutralisirt wurde. Nach einigen Tagen der Einwirkung wurde die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, mit $H^2 SO^4$ angesäuert und nach Trennung von der wässerigen Lösung mit $K^2 CO^3$ getrocknet und rectificirt. Der normale Phenyläthylalkohol $C^6 H^5 CH^2 CH^2 OH$ bildet eine farblose, bei 212° siedende Flüssigkeit. Den Essigäther dieses Alkohols kann man leicht erhalten, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erwärmt. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 372.*). *C. J.*

Salicylsäure in den Buccublättern.

Beim Abdestilliren des Alkohols von einer zum Theil erschöpften Parthie Buccublätter erhielt Wagne mit dem zuletzt Uebergehenden ein ätherisches Oel, welches sich zum Theil in Natronlauge löslich zeigte. Die Lösung gab, mit Salzsäure übersättigt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, die Reactionen der Salicylsäure zeigte, insbesondere die tiefpurpurrothe Färbung mit Eisenchlorid.

Das durch Destillation der Buccublätter oder eines Fluidextracts derselben mit Wasser erhaltene Oel gab zwar bei Behandlung mit Natronlauge etc. gleichfalls einen weissen krystallinischen Körper, der sich jedoch darin unterschied, dass er sich mit Eisenchlorid intensiv bläulichschwarz färbte.

Als eine grosse Menge des Rückstandes von der Bereitung eines spirituösen Fluidextracts aus Buccublättern mit Wasser destillirt wurde, schieden sich über Nacht aus dem letzten wässrigen Destillat Krystalle ab, die sich mit Eisenchlorid bläulichschwarz färbten und sich sonst verhielten, wie die oben erwähnten. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 298. March 1876. p. 723.*). *Wp.*

Mono- und Diäthylpyrogallol

stellte Rudolf Benedikt dar. Pyrogallol lässt sich mit Hülfe von Jodäthyl nicht äthylisiren, selbst dann nicht, wenn man eine alkoholische Lösung beider Körper im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt. Verfasser empfiehlt folgendes Verfahren: In eine Champagnerflasche wurden erst die erforderlichen Mengen Aetzkali und äthylschwefelsaures Kali gebracht, hierauf schnell je 30 g. Pyrogallussäure und etwa

300 C.C. absoluten Alkohols zugefügt. Die Flasche wurde sofort mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und mit starkem Draht gut verbunden. Nach 24stündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Flasche geöffnet, und ihr Inhalt schnell mit verdünnter $H^2 SO^4$ übersättigt. Die gebildeten Producte wurden mit Aether ausgeschüttelt und blieben beim Abdestilliren desselben in Form eines braunen, dicklichen Oeles zurück, welches mit Wasser gewaschen und dann überdestillirt wurde. Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zum Theile, die ausgeschiedenen Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt und erst aus verdünntem Weingeist, dann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse erwies den Körper als Monoäthylpyrogallol

$$C^6 H^3 (OH)^2 (OC^2 H^5).$$

Es schmilzt bei 95°, zerfliesst in Weingeist und Aether, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. Der vom Monoäthylpyrogallol abgesaugte Theil des Rohdestillats wurde nochmals der Destillation unterworfen, wobei es fast constant bei 262° überging. Es wurde durch die Analyse als Diäthylpyrogallol $C^6 H^3 (OH) (OC^2 H^5)^2$ constatirt. Es besitzt fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das Monoderivat, siedet bei 262° (uncorrigirt) und bleibt bei —10° noch flüssig.

Diese beiden Aethylpyrogallole können auch aus Tannin erhalten werden auf dieselbe Weise. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 125. 1876.*). *C. J.*

Benzolkalium.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Benzolkaliums berichtet H. Abeljanz. Es bildet sich, wenn entwässertes Benzol und blankes Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden. Die Reaction beginnt bei 150—190° und geht völlig vor sich bei 230—250°. Es bildet eine blauschwarze, krystallinische Masse, ist in Benzol unlöslich und entzündet sich an der Luft fast augenblicklich mit explosiver Heftigkeit und Verbreitung eines an Diphenyl erinnernden Geruches. Um zu unterscheiden, ob es durch Addition oder Substitution gebildet war, liess Verfasser — da eine direkte Analyse nicht ausführbar war — unter einer Benzolschicht Aethylbromür einwirken. Die Zersetzung ging erst bei gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig zu Ende. Es entwich Aethylen, wie durch Auffangen des Gases in Brom

bewiesen wurde. Das braunrothe Hauptproduct wurde, um es von Bromkalium zu trennen, wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, die Benzollösung im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Kohlensäurestrom destillirt. Aus Benzol umkrystallisirt, scheidet es sich als schneeweisser Körper aus und ergab sich bei der Analyse als Diphenylbenzol $C^6 H^5 . C^6 H^4 . C^6 H^5$. Durch Oxydation desselben in Eisessig mit Chromsäure entsteht Paradiphenylcarbonsäure $C^6 H^5 . C^6 H^4 . COO H$.

Bei langsamer Zersetzung an der Luft unter einem Exsiccator und ferner mit $H^2 O$ unter einer Benzolschicht liefert das Benzolkalium Diphenyl und als Hauptreactionsproduct zwischen Wasser und Benzolkalium Diphenylbenzol; nach dieser Umsetzung muss das Benzolkalium ein Substitutions- und kein Additionsproduct des Benzols sein, und zwar ein einfaches $C^6 H^5 K$ und ein zweifaches $C^6 H^4 K^2$; denn es zersetzt sich sowohl durch Aethylbromür als auch durch Wasser und liefert als Hauptproduct Diphenylbenzol $C^6 H^5 . C^6 H^4 . C^6 H^5$ und neben diesem wenig $C^6 H^5 . C^6 H^5$. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 10. 1876.*). *C. J.*

Ein eigenthümliches Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure

erhielt H. Salkowsky, indem er gewogene Mengen der beiden Säuren in Lösung genau mit $BaCO^3$ sättigte und vorsichtig abdampfte. Das ausgeschiedene Doppelsalz war wasserfrei und hatte die Zusammensetzung des benzoë-paranitrobenzoësauren Bariums

$$C^6 H^5 . CO^2 . Ba . CO^2 . C^6 H^4 (NO^2).$$

Es bildet grosse, farblose oder gelbliche Drusen linsenförmiger Krystallaggregate, sehr ähnlich denen des benzolsulfosauren Bariums. Die durch HCl ausgeschiedene Säure schmolz regelmässig bei 192⁰. Doppelsalze zweier organischer Säuren sind nicht neu, so beschrieb Nickles mehrere Salze der Butteressigsäure, Ladenburg ein Bleidoppelsalz der Paramidobenzoësäure mit der Essigsäure. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 24. 1876.*). *C. J.*

Oxydation des Dibenzyls.

Nach W. Leppert verläuft die Oxydation des in Eisessig gelösten Dibenzyls mit Chromsäure vollständig, aber langsam. Es resultirt Benzoësäure. In derselben Weise verläuft der Process bei Oxydation des Dibenzyls mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und mit Chromsäuregemisch. Da Desoxybenzoin und Benzyl bei der Oxydation gleichfalls Benzoësäure liefern, so unterbrach Verfasser von Zeit zu Zeit die Oxydation und untersuchte den in $Na^2 CO^3$ unlöslichen Theil auf diese Körper, fand aber stets nur unoxydirtes Dibenzyl. Hieraus lässt sich schliessen, dass bei der Oxydation des Dibenzyls $C^6 H^5 . CH^2 . CH^2 . C^6 H^5$ gleichzeitig Spaltung des Moleculs und Oxydation beider CH^2-Gruppen eintritt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 14.*). *C. J.*

Tribromsulfobenzolsäure.

$C^6 H^2 Br^3 SO^3 H$ wurde von Reineke dargestellt durch Behandlung von Tribrombenzol mit rauchender Schwefelsäure. Das Gemenge wurde in zugeschmolzenen Röhren 8 Tage auf dem Dampfapparat liegen gelassen, der Inhalt in Wasser gegossen, von unzersetztem Tribrombenzol und unlöslichen Zersetzungsproducten abfiltrirt, das Filtrat mit Kalk neutralisirt und aus dem Calciumsalz das Bariumsalz dargestellt. Die freie Säure krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln.

Kaliumsalz $C^6 H^2 Br^3 SO^3 K + H^2 O$;
Bariumsalz $(C^6 H^2 Br^3 SO^3)^2 Ba + 9 H^2 O$.

Die Nitrotribromsulfobenzolsäure $C^6 HBr^3 NO^2 SO^3 H$ entsteht bei anhaltendem Kochen der ersteren mit conc. HNO^3. Sie bildet leicht lösliche, sternförmig vereinigte Nadeln. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 549.*). *C. J.*

C. Bücherschau.

Science Papers, chiefly Pharmacological and Botanical by Daniel Hanbury, edited with Memoir by J. Ince, London 1876.

Unter diesem Titel ist bei Macmillan & Co. ein stattlicher, mit hübschen erklärenden Zeichnungen geschmückter Band erschienen, welcher uns wieder so recht deutlich vor Augen stellt, was die Wissenschaft an Hanbury verloren hat. Eine vorausgeschickte biographische Abhandlung giebt ein klares und ansprechendes Bild des wissenschaftlichen Entwicklungsganges des gelehrten Forschers, sowie sie uns einen Einblick gewährt in die Werkstätte seiner Schriften, welche von den 1850 erschienenen Transactions of the Pharmaceutical Meetings bis zu der in Gemeinschaft mit unserem Flückiger herausgegebenen Pharmacographie mit gleicher Gründlichkeit und Sorgfalt gearbeitet aus einem Gusse zu kommen scheinen. Wir verstehen die Gediegenheit der Arbeit von Hanbury, wenn wir hören, dass in seiner Bibliothek sich nicht allein eine lange Reihe fortlaufender und wohlgeordneter Notizbücher, sondern auch eine grosse Anzahl solcher vorfand, deren Inhalt sich auf eine bestimmte pharmacologische Specialität, wie z. B. Storax, Kamala u. s. w. beschränkt. Aus dieser reichen Fundgrube des Wissens sind auch die „Science Papers" hervorgegangen, welche den Hauptheil des heute vor uns liegenden Werkes ausmachen. Abhandlungen über den Crozophorafarbstoff, über die harzigen Producte unserer Coniferen, chinesisches Insectenwachs, Kamala, Scammonium, Cardamomen, Trehala, Storax, Camphor, Rosenöl, Rhizoma Chinae und andere mehr sind darin gemischt mit etymologischen Untersuchungen über die Orthographie von Pflanzen- und Droguennamen, mit praktischen Erörterungen über die Anlage pharmaceutischer Herbarien sowie über die Cultur einzelner Arzeneipflanzen, wie Jalapa und Ipecacuanha, und endlich mit manchen historischen Documenten. Wir erwähnen von diesen eine am 2. August 1571 erlassene päpstliche Verfügung von Pius V., durch welche der Clerus der Provinz Guatemala ermächtigt wird, an Stelle des kaum mehr aufzutreibenden Meccabalsams den in der neuen Welt vorgefundenen Perubalsam zur Bereitung des Chrisma Principale zu verwenden.

Einen grösseren Abschnitt bilden die bescheiden sogenannten Notizen über die Materia medica der Chinesen, welche sich sowohl über die unorganischen bei jenem Volke gebräuchlichen Arzneistoffe, als auch über eine grössere Anzahl dort eingebürgerter Droguen pflanzlichen und thierischen Ursprungs verbreitet. Grade in diesem Abschnitte begegnen wir zahlreichen Abbildungen, welche der Vorstellung von diesen grossentheils wenig gekannten Producten sehr zu Hülfe kommen. Die chinesischen Schriftzeichen sind durchweg angefügt, auch ein Kärtchen des chinesischen Reiches ist beigegeben.

Die Beschreibung der Vertretung der Materia medica auf der Weltausstellung von 1862 macht ebenfalls ein besonderes Kapitel des interessanten Buches aus. Die Verdienste Hanbury's in letzterer Beziehung finden ihre Würdigung schon in dem vorerwähnten biographischen Theile, welcher auch nähere Beschreibung der wissenschaftlichen Forschungsreisen enthält, die Hanbury nach Südeuropa und Syrien unternommen hat. Angereiht finden sich unter dem Titel „Addresses and Miscellaneous Papers" Eröffnungsreden und andere bei Versammlungen von Hanbury gehaltene

Vorträge, welche alle wissenschaftlichen Werth beanspruchen dürfen. Einzelne darunter sind in ganz besonderem Grade ansprechend, so die im Phytological Club vorgetragenen Erinnerungen an eine eintägige botanische Excursion, welche Hanbury auf den zwischen Grenoble und Briancon gelegenen Col de Lautaret und damit in Mitten einer so reichen alpinen Flora geführt hatte, dass er ausruft: „the difficulty is to collect little enough!“ In gleich anziehender Weise wird unter der Ueberschrift „Pharmaceutische Ferientage“ ein Ausflug beschrieben, welchen Hanbury nach Frankreich, vorab nach Paris, wo alles naturwissenschaftlich Interessante besichtigt wurde und nach der Dauphiné gemacht hat.

Eine aufgenommene biographische Skizze von der Feder Hanbury's über Jacob Bell, den früheren Präsidenten der Pharmaceutical Society of Great Britain, zeigt uns auf das Schönste, wie gut Hanbury die geistige Individualität Anderer zu durchdringen verstand und wie gerne er deren wissenschaftlichen Leistungen Anerkennung zollte.

Man hätte dem ganzen vor uns liegenden Werke keinen schöneren Abschluss wünschen können, als denjenigen, welchen es mit einem von Flückiger geschriebenen und von Katharine A. Hanbury ins Englische übertragenen Nekrolog Hanburys gefunden hat, ein Nachruf, wie ihn eben nur der Freund dem Freunde, der Gelehrte dem geschätzten Mitarbeiter widmen kann.

Heidelberg, im October 1876. Dr. *G. Vulpius.*

Licht und Farbe. Eine gemeinfassliche Darstellung der Optik Von Prof. Dr. Fr. Jos. Pisko in Wien. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 148 in den Text aufgenommenen Holzschnitten. München, Druck und Verlag von R. Oldenbourg 1876.

Das vorliegende Werk ist der zweite Band einer naturwissenschaftlichen Volksbibliothek „die Naturkräfte“ genannt, von welcher bereits eine Anzahl Bände erschienen sind, während andere sich in Vorbereitung befinden.

Der Verfasser dieses Buches giebt sich die grösste Mühe nach einem von ihm erdachten Plane die oft schwer verständlichen und trocknen Lehren der Optik durch Anführung zahlreicher Beispiele aus dem täglichen Leben einem grössern Publikum verständlich zu machen. Ob dabei auch die zahlreich und mit Vorliebe eingestreuten dichterischen Sentenzen und scherzhaft sein sollenden Bemerkungen (siehe S. 359. Z. 18 u. 19.) von grossem Nutzen sind, möge dahin gestellt bleiben.

Jedenfalls ist ein Unternehmen, geeignet Interesse und Verständniss für die Naturwissenschaften in weitern Kreisen zu erwecken, nur zu empfehlen.

Papier, Druck und Holzschnitte des vorliegenden Bandes sind sehr gut.

Dr. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Register

über die Bände 8 und 9 der dritten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1876.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

A.

C.

D.

E.

H.

I.

K.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

II. Bücherschau.

III. Autorenregister.

A.

B.

C.

H.

N.

O.

P.

S.

T.

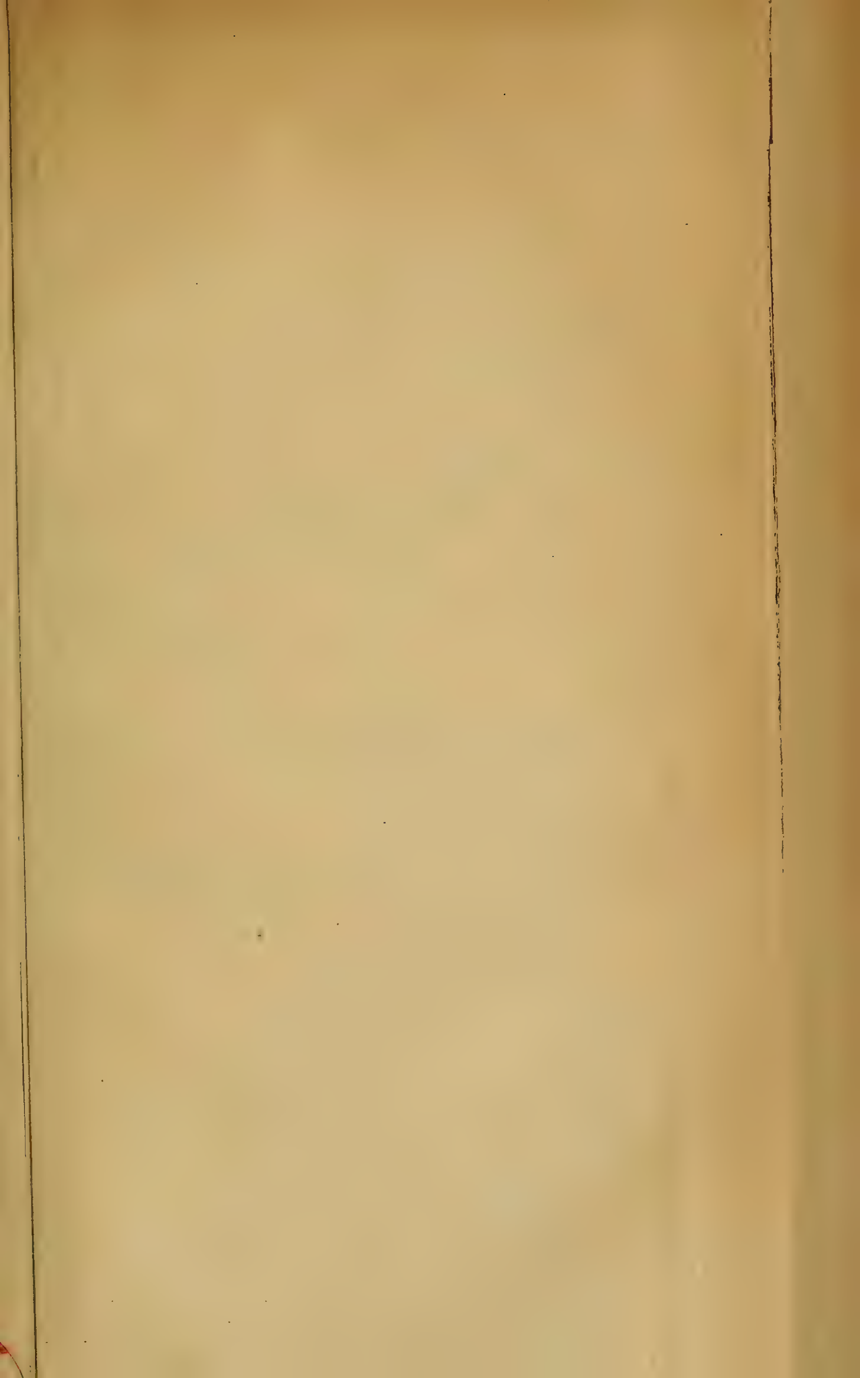
U.

V.

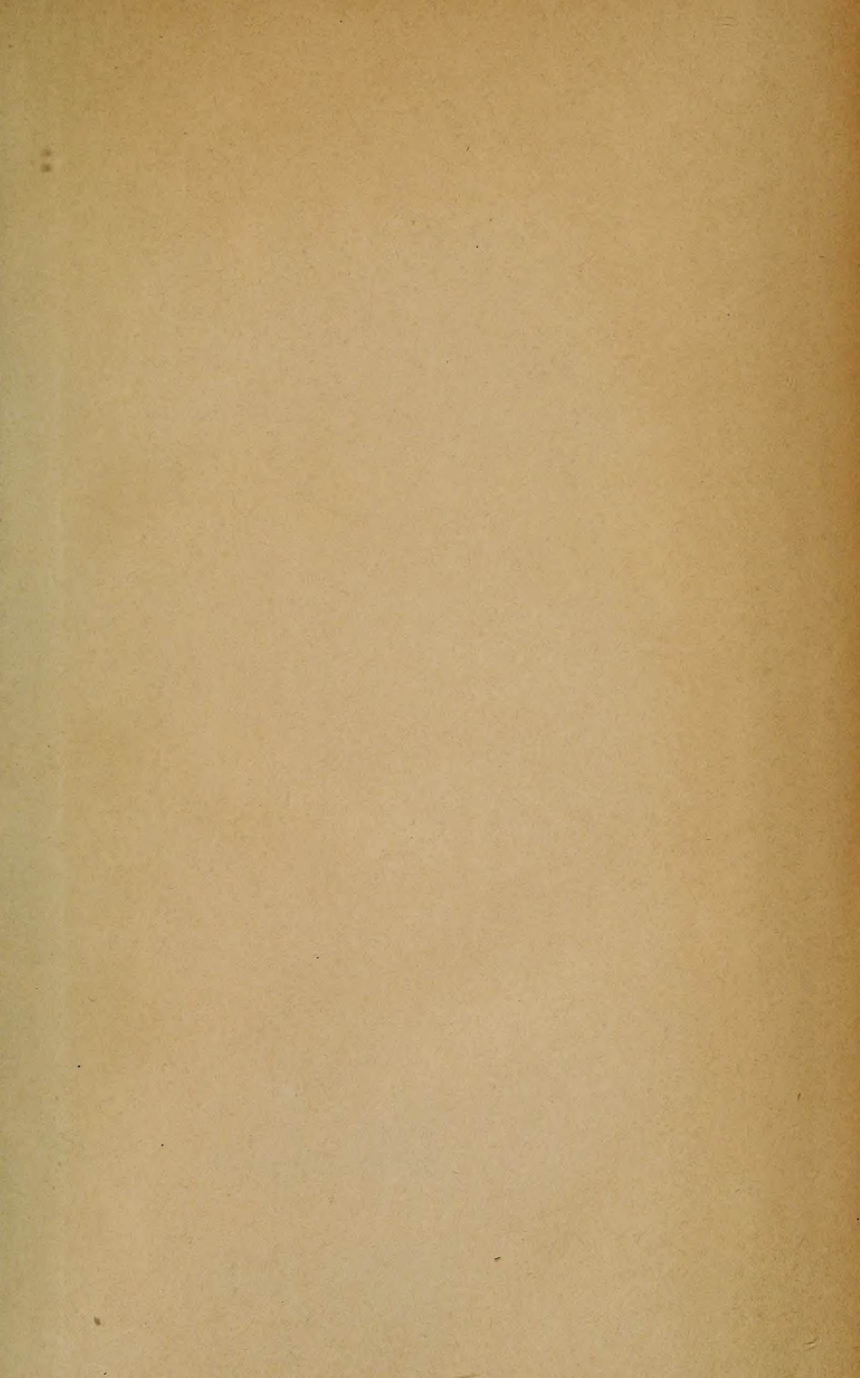
W.

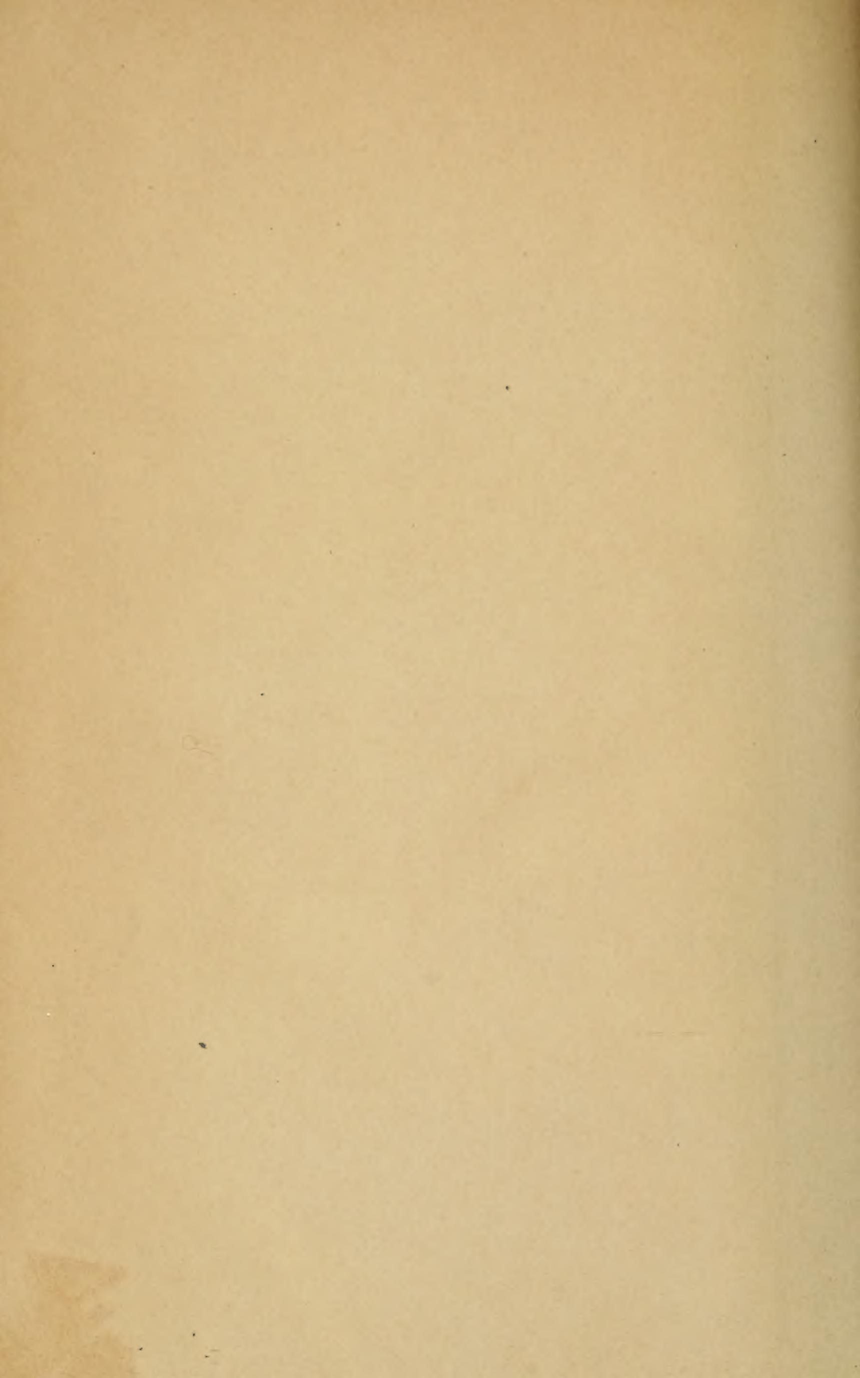
Z.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.




NÖRDLICHES EISMEER
Sibirien
China
Japan
Behringsmeer
Tschuktschen Halbinsel
Baikal See
Aleuten
San Francisco
Vereinigte Staaten
Mexico
Canada
Hudsons Bay
Labrador
Baffins Bay
Banks Land
Grönland
Spitzbergen
NÖRDLICHES EISMEER
Finnland
Russland
Neu Fundland
Neu Schottland
ATLANTISCHER OCEAN
Mittelländisches Meer
Sahara
Aequator
STILLER OCEAN
JNDISCHER OCEAN
Peru
Brasilien
Chili
Argentinische Republik
Patagonien
Australien
Sandwich Inseln
Formosa
Ja Deutschland heimische und cultivirte (✓) Droguen
Cantharides
Cort Frangulae
Quercus
Flor Arnicae.
— Chamom.
— vulgar
— Lavandul.
— Primulae.
— Rhoeados
— Rosar
Flor Sambuci
Fol Rutae.
— Salviae.
— Stramon.
— Trifol. fibr.
— Uvae ursi
Fruct. Anisi.
— Cannabis.
— Coriandri.
— Foeniculi.
— Juniperi.
— Myrtillor.
Fruct. Papaveris.
— Petroselin.
— Phellandrii.
— Rhamni cathart.
Fung. igniar.
Gemm Populi.
Gland. Lupuli.
Herb. Absinthii
— Cardui bened.
— Centaur.
— Chelidon.
— Chenopod ambro.
Hba. Cochlear.
— Conii.
— Galeopsid.
— Gratiolae.
— Lactuc. Viros.
— Linariae.
— Majoranae.
— Melilothi.
— Millefolii.
— Polygalae amar.
— Pulsatillae.
— Serpylli.
Violae tricolor.
Hirudines.
Lich. Jslandic.
Lycopodium.
Rad. Angelicae.
— Artemisiae.
— Asari.
— Bardanae.
— Carlinae.
— Gentianae.
— Helleb.or vir
— Pimpinellae
— Saponar
— Taraxaci
Rhiz Calami
— Caricis
— Jmperator.
Sebum
Stipit. Dulcamar.
Terebinth. comm.
— Salep
Turion Pini.
Vinum alb.
Pharmacognostische Karte
zur
Pharmacopoea Germanica.
Entworfen
von
H. E. Schelenz.
Signaturen:
... Landesgrenzen.
— Pflanzengeographische Zonen.
— Jahres Jsothermen nach Mahlmann
cultivirt (✓) heimisch & cultivirt
von Ferro westlich
Lithographische Kunstanstalt v. Paul Schwarz, Halle






CoLibrì
COVER SYSTEM ®
Made in Italy


8 032919 990020

